HAL
open science

Développement d'un magnétomètre à balayage à température cryogénique basé sur la résonance du spin électronique du centre coloré NV du diamant

Timothée de Guillebon

To cite this version:

Timothée de Guillebon. Développement d'un magnétomètre à balayage à température cryogénique basé sur la résonance du spin électronique du centre coloré NV du diamant. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLN049 . tel-01997873

HAL Id: tel-01997873

https://theses.hal.science/tel-01997873v1

Submitted on 29 Jan 2019

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.

université PARIS-SACLAY

école normale supérieure paris–saclay

NNT : 2018SACLN049

Développement d'un magnétomètre à balayage à température cryogénique basé sur la résonance du spin électronique du centre coloré NV du diamant

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'École Normale Supérieure Paris-Saclay

École doctorale n°572 Ondes et Matière (EDOM)
Spécialité de doctorat : Nanophysique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 11 Décembre 2018, par

Timothée de Guillebon

Composition du Jury :

Vincent Jeudy Professeur des Universités, Université Paris-Sud	Président du Jury
Isabelle Robert-Philip Directrice de Recherche, CNRS	Rapporteur
Philippe Tamarat Professeur des Universités, Université de Bordeaux	Rapporteur
Laura Thévenard Chargée de Recherche, CNRS	Examinatrice
Jean-François Roch Professeur des Universités, ENS Paris-Saclay	Directeur de thèse
Loïc Rondin Maître de Conférences, Université Paris-Sud	Encadrant de thèse

Thèse de doctorat

from the inside,

Remerciements

À l'heure de clôturer l'écriture de mon manuscrit de thèse, me voilà à écrire les usuels remerciements. Ces quelques paragraphes ont beau être une tradition pour tout manuscrit, cela représente pour moi l'occasion de souligner la contribution essentielle de très nombreuses personnes à ce que j'ai pu réaliser jusqu'à maintenant, dans le cadre de mon doctorat mais plus largement concernant la personne que je suis devenue. Si le reste du manuscrit a été un dur labeur, cette partie n'est pas la plus simple et ces remerciements écrits ne sont probablement pas à la hauteur de tout ce que vous m'avez apporté. Mais bon, j'essaie quand même !

Tout d'abord, je voudrais remercier Laura Thévenard et Vincent Jeudy d'avoir examiné mon travail ainsi que Philippe Tamarat et Isabelle Robert d'avoir rapporté mon manuscrit de thèse avec rigueur et bienveillance. Merci beaucoup à "grand" Loïc qui a permis à ce travail d'aboutir. Sans ton aide et ton dynamisme de chaque instant, cette thèse aurait été différente à bien des égards. Merci donc pour l'aide au quotidien, les précieuses discussions scientifiques, la motivation et le soutien de tous les instants ... Je ne parle évidemment pas des pépitos, des freedents et des cacahuètes pour étudiants en bout de course ! Je souhaite également te remercier pour ta grande disponibilité malgré les nombreuses activités dans lesquelles tu es engagé. Je commence à comprendre à quel point c'est difficile. Je compte sur toi pour m'appeler quand l'avocatier aura donné ses premiers fruits (finalement, je serai peut-être toujours là quand il donnera quelque chose...) ! Je souhaite également remercier Jean-François. Tout d'abord, merci beaucoup d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse, en me "récupérant" au dernier moment ; je n'en serais pas là aujourd'hui sans toi ! J'ai grandement apprécié la richesse des discussions scientifiques que nous avons pu avoir. Malgré certains vents contraires, tu as su m'accompagner jusqu'au bout de ma thèse et j'espère pouvoir continuer à interagir avec toi dans le futur. Associé au travail réalisé durant ma thèse, je remercie également "grand chef" Thomas. Je suis très heureux d'avoir passé quelques mois en salle de manip avec toi et d'avoir été formé de la meilleure des façons ! Bon, tu aurais pu rester un peu plus longtemps plutôt que t'exiler chez le bretons mais on ne t'en voudra pas trop.. Merci également à Baptiste qui m'a accompagné sur la fin de ma thèse et avec qui j'ai pu réaliser les expériences de magnétométrie. Bon courage pour la fin de

thèse ! Je souhaite également remercier Margarita, ta présence a toujours été un plaisir au labo et je suis très heureux d'avoir pu passer ces 3 années dans le même bureau ! Merci à petit Loïc, notamment pour ces discussions intéressantes sur le T1. J'espère pour toi qu'il y aura des chênes là où tu iras après ta thèse. Bienvenu à François (même si tu es là depuis plusieurs mois déjà) ! Par contre, je sais pas trop si je peux te remercier pour les affichages intempestifs, notamment le poster de Johnny ou l'écharpe de "Lance" .. Merci aux autres membres de l'équipe élargie, les deux François et Jean-Sébastien, c'est très agréable d'évoluer auprès de vous et profiter de votre aide et vos conseils. Évidemment (quoique pas si évident que ça quand on voit les gens que je vais citer...), j'ai énormément apprécié les discussions, les repas, les pauses café, les gâteaux, etc avec les autres membres de l'équipe. En particulier, merci les vieux, Simon pour m'avoir appris le basket en sortant des toilettes et Géraud pour les bons plans dominoes ! Vous ne vous résumez pas que à ça mais bon faut bien synthétiser... Merci aux plus jeunes, Lucile, Fériel (j'hésite à rajouter pour les bières à l'Urban mais bon y a pas que ça !) avec qui c'est toujours agréable de passer un moment.

Plus généralement, le travail au laboratoire a été franchement plus simple grâce à beaucoup de personnes au labo. Je souhaite remercier tous les membres des services du laboratoire qui ont participé à la réussite de cette thèse par leur accompagnement au quotidien. Je souhaite évidemment remercier tous les doctorants pour les pauses café, les sorties bières, les repas doctorants, ... La bonne ambiance entre tous les doctorants permet de faciliter largement le quotidien. Je remercie en particulier Ferdinand et Clément, les potes de galère de rédaction. Ça fait plaisir de voir qu'on est pas seul dans la .. difficulté ! Merci également aux différentes personnes avec qui j'ai pu travailler, en région parisienne, Vincent, André, Stan et Thomas ou également à Montpellier, Vincent, Luis et les autres.

J'ai également pu évoluer en tant qu'enseignant dans le département de physique, là où j'ai tant appris (j'en fais peut-être un peu trop... :o). Je voudrais donc remercier tous les enseignants du département de physique. En particulier, je souhaite remercier Arnaud et Jean-Baptiste qui m'ont permis de m'investir dans le département. Me voici parti pour quelques années supplémentaires sur cette voie ! Merci à Pierre qui m'a passé le relais sur les enseignements d'optique et également à Aliou, mon binôme d'enseignement. J'ai pu découvrir ton intérêt tout particulier pour le kebab de Bagneux, c'était intéressant. Merci également aux personnes avec qui j'ai pu interagir amicalement au département, Fabien, Christian (j'espère que tu seras satisfait des gâteaux !), Simon, Zina, Colin, Frédéric, ... Je risque maintenant de passer un peu plus de temps que prévu dans le coin, j'espère que ça ne vous dérange pas trop !

L'obtention du grade de docteur n'est pas seulement l'achèvement de trois ans de dur labeur (plaisant malgré tout !) mais de tout un parcours depuis mes plus jeunes années. Et je n'aurais pas pu aller aussi loin sans l'apport colossal de toute ma famille au fil de toutes ces années. Il est assez difficile de trouver les mots (croyez-moi ! !) pour exprimer l'apport considérable de mon

entourage à ce que je suis devenu. À ce titre, je voudrais tout d'abord remercier mes parents, ma clé de voûte. Vous m'avez guidé avec intelligence et amour et continuez de le faire aujourd'hui et c'est en très grande partie grâce à vous que j'en suis là aujourd'hui. Évidemment, je souhaite aussi remercier ma fratrie, Maxime, Perrine et Stanislas. Moi, le petit dernier, quelle chance j'ai de vous avoir comme fratrie ! Entre la bienveillance avec laquelle vous m'avez toujours aimé et l'accueil chaleureux et la confiance que vous avez accordé à votre petit frère (les week-ends à Bordeaux, mes premiers sushis, les pizza-shake, les gardes d'Alice,...) et que vous continuez à m'accorder, j'ai et aurais toujours un socle rassurant autour de moi grâce à vous. En parlant de ma fratrie, je ne peux évidemment pas en dissocier mes beau-frères et belles-soeurs, Sophie, Ajit et Prune. Encore une fois, j'ai pu trouver auprès de vous beaucoup de gentillesse et je suis très heureux de faire partie de votre famille (et inversement !). Last but not least, j'ai été très heureux de pouvoir participer à l'accueil dans leur nouvelle vie de mes neveux et nièces, qui m'apportent fraîcheur de vivre et gentillesse à chaque fois que je les vois. Alice, Salomé, Milan, Sacha, Joséphine, Jan, Albane, Clémence, et les autres à venir.., tous différents mais tous plus mignons les uns que les autres !

Je n'oublie pas non plus mes cousins, Agathe, Natacha, Matthieu et Hélène (également Rodolphe, Mathilde et Paul !) avec qui j'ai passé de nombreux étés Belvoiresques qui m'ont également façonné et qui resteront longtemps dans ma mémoire ! Spéciale dédicasse à Matthieu et Stan pour les films "Belvoir's Pictures" qui j'espère n'étaient qu'un prémisse en vue d'un grand succès sur le grand écran (pas la petite lucarne..). Merci à ma "grande cousine" Odile, dont les pas ont guidé mon parcours ! J'ai également une pensée pour Laurent, Ségolène, Rémi, Emmanuel et Céline. Un grand merci à mes oncles et tantes, Maylis, Dominique, Béatrice, Jean-Marie, Isabelle et Philippe, qui, chacun à leur façon, ont participé à mon évolution jusqu'à maintenant et avec qui j'ai grandement apprécié les moments passé, ainsi que ceux à venir. Merci à la "Tchitchou family", Laurence, Sophie, Caroline, Agnès, Cécile et Agathe. Je remercie évidemment mes 4 grands-parents qui, à leur façon, m'ont aidé à grandir. Merci à Daniel, mon parrain, et Isabelle de m'avoir accompagné tout au long de mon enfance et encore maintenant.

Il n'y a pas que la famille dans la vie et heureusement, j'ai pu profiter de super amis. Un grand merci à tous ceux qui ont pu m'entourer, au lycée, Adrien, Lauriane, Vincent, Guillaume, Margaux, Carole, Lucie, à l'OELM, en particulier Maëlle, Marc et Paul, et en prépa avec Thomas, Franck, François, Basile (hé Basile), Antoine et les autres (bouloup !) ! Je vais pouvoir maintenant faire un "vrai métier". Merci également à tous les amis Cachanais, Mathias, Jérémy, Antoine et Antoine (x2 :o), Maxime et Nathalie (et votre petite à venir !), Amaudric, Adrien, Romain (cher binôme !), Séverin, Armand, Félix, Steven, Géraldine, Brigitte, Delphine, Greg, ,Amélie, Christophe, Maxence, Rémi, Camille (je t'inclus dans les copains cachanais :o), "les bios" (Benoît, Charlotte, Robin) et les autres ! J'ai bien pu décompresser toutes ces années avec vous tous, à travers les **très** nombreuses activités (activités évidemment très intellectuelles à

chaque fois) que l'on a pu avoir à la coloc, avec les voyages, le ski, les sorties à Paris ou ailleurs (au Beyti par exemple), etc. Merci les boules, Mathias (again !), John Verns, Lucile, Pap's, Béber pour les pintes ! Je tiens à remercier également Fred, Lauriane, Alexis, Léo, Mathieu, Nathanaël, je suis très heureux d'avoir gardé le contact avec vous tous et j'espère sincèrement que ça restera le cas !

Pour clore ces longs remerciements, je veux remercier Éloïse pour toutes ces années à tes côtés qui m'ont bien fait grandir en tant qu'adulte. Ce manuscrit et tout le travail derrière n'auraient pas été les mêmes sans toi. J'ai apprécié les aventures qu'on a pu vivre ensemble et j'espère partager encore de nombreux beaux moments ensemble.

Table des matières

Remerciements **5**

Tables des matières **9**

Introduction **13**

1 L'imagerie magnétique aux petites échelles : le centre NV comme capteur de champ magnétique **17**

1.1 Introduction 18

1.2 Les enjeux de l'imagerie magnétique à l'échelle nanométrique 18

1.2.1 Éléments de magnétisme 18

1.2.2 Domaines et parois - Acquis et enjeux 20

1.2.3 Différentes techniques d'imagerie magnétique 22

1.3 Le centre NV du diamant 27

1.3.1 Propriétés optiques du centre NV 27

1.3.2 Résonance magnétique détectée optiquement 28

1.4 Utilisation du centre NV comme capteur de champ magnétique 30

1.4.1 Le centre NV dans un champ magnétique 30

1.4.2 Mesure de champs magnétiques dynamiques 34

1.4.3 Microscopie à centre NV à basse température 38

1.5 Conclusion 40

2 Développement du système expérimental **43**

2.1 Introduction 44

2.2 Description du dispositif expérimental à température cryogénique 44

2.2.1 Principe expérimental du magnétomètre à centre NV 44

2.2.2 Détection optique des centres NV à température cryogénique 45

2.3 Fonctionnalisation d'une pointe AFM en un détecteur de champ magnétique . . . 51

2.3.1 Par un nanodiamant 51
2.3.2 Par une pointe en diamant 54
2.4 Caractérisation de la sonde magnétique 57
2.4.1 Manipulation du spin électronique 57
2.4.2 Performances de la sonde magnétique 58
2.4.3 Mesure de l'orientation 61
2.5 Différentes techniques d'imagerie magnétique 63
2.5.1 Imagerie quantitative du champ magnétique 63
2.5.2 Imagerie de contours iso-champ 64
2.5.3 Imagerie dans le régime des champs forts 66
2.6 Conclusion 68

3 Imagerie de structures magnétiques à température cryogénique 71
3.1 Introduction 72
3.2 Enjeux du matériau 72
3.2.1 Quels enjeux technologiques ? 72
3.2.2 Déplacement de parois dans (Ga,Mn)As 76
3.2.3 Présentation de l'échantillon étudié 77
3.3 Imagerie des parois de domaines magnétiques 80
3.3.1 Observation de parois de domaines à l'aide d'un petit ensemble de centres NV dans un nanodiamant 80
3.3.2 Imagerie non quantitative par un centre unique 83
3.3.3 Imagerie d'une paroi de domaines magnétiques dans (Ga,Mn)(As,P) . . . 86
3.4 Mesure de l'aimantation locale M_S d'une piste de (Ga,Mn)(As,P) 88
3.4.1 Présentation de la technique 88
3.4.2 Mise en œuvre 90
3.5 Conclusion 98

4 Étude de la relaxation de spin dans les nanodiamants, effets de surface et de température 101
4.1 Introduction 102
4.2 Relaxation du spin du centre NV dans les nanodiamants 103
4.2.1 Dispositif expérimental pour la mesure du temps de relaxation du centre NV 103
4.2.2 Dynamique du spin électronique du centre NV 106
4.3 Influence de l'environnement sur le temps de relaxation 109
4.3.1 Voies de relaxation du centre NV 109
4.3.2 Étude du T_1 pour les nanodiamants 111

4.4 Variation du T1 en fonction de la température 115
4.4.1 Modélisation du bruit magnétique produit par un bain de défauts paramagnétiques 115
4.4.2 Prise en compte de la température 117
4.5 Conclusion 119

Conclusion et perspectives **126**

Bibliographie **127**

Résumé/Abstract **142**

Introduction

La mise au point de systèmes d'imagerie est un enjeu majeur dans le développement actuel de la recherche scientifique. Si les premiers phénomènes physiques ont pu être observés à l'oeil nu, il est maintenant nécessaire de développer des techniques de plus en plus performantes pour comprendre les propriétés fondamentales de la matière. Il est notamment nécessaire d'améliorer la résolution spatiale, temporelle, la sensibilité et de permettre le fonctionnement des dispositifs d'imagerie dans tous les environnements (hautes et basses températures, vide, ultravide, dans les liquides, en mouvement, hautes pressions, etc) afin de répondre aux défis les plus ambitieux.

Le magnétisme en particulier nécessite des dispositifs de cartographie de champ magnétique capables d'atteindre des résolutions spatiales nanométriques ainsi que d'extrêmes sensibilités afin de comprendre les propriétés et interactions mises en jeu au niveau de la matière, avec souvent des effets extrêmement fins et difficiles à évaluer. En particulier dans le développement de nouveaux matériaux pour le stockage et le traitement de l'information, que ce soit dans l'optique de réaliser des dispositifs utilisables à l'échelle industrielle (pour caractériser des composants par exemple) ou pour explorer les fondements des interactions qui régissent les propriétés des matériaux et ainsi développer de nouvelles technologies, il est indispensable de disposer de systèmes d'imagerie performants [1]. Si cela est indiscutable dans le contexte de la spintronique et du nanomagnétisme [2–7], cela s'applique également à de nombreux autres domaines scientifiques. La biologie constitue un exemple important, pour laquelle des méthodes d'imagerie résolue laissent entrevoir l'opportunité de mieux comprendre les mécanismes biologiques *via* l'étude de petites structures comme les cellules [8, 9], par l'analyse de l'activité neuronale [10, 11] ou bien en réalisant l'imagerie par résonance magnétique de protéines à l'échelle unique pour ainsi explorer leur propriétés [12–14].

Outre le développement de systèmes présentant des performances élevées en termes de résolution spatiale, temporelle et sensibilité en champ magnétique, l'imagerie magnétique à basse température représente un enjeu actuel majeur. En effet, certains matériaux présentent des propriétés extrêmement prometteuses mais fortement dépendantes de la température et dont la signature magnétique disparaît à température ambiante. La compréhension de ces matériaux

est capitale, à la fois pour la maîtrise profonde des mécanismes physiques associés aux propriétés observées, comme l'étude des systèmes d'électrons fortement corrélés [1], mais également dans l'optique de réaliser des applications industrielles performantes. Nous pouvons citer, dans ce cadre, l'étude du déplacement de parois de domaines dans les matériaux ferromagnétiques pour le développement de nouvelles architectures de mémoire [1] ou l'étude des matériaux supraconducteurs afin d'augmenter leur température critique pour éventuellement atteindre la température ambiante.

Dans ce contexte, le travail présenté dans ce manuscrit propose l'utilisation d'un magnétomètre à balayage basé sur l'utilisation du centre NV, un défaut coloré dans le diamant, pour apporter un éclairage sur ces problématiques, notamment à température cryogénique. Après la mise en évidence de la détection optique d'une résonance de spin pour le centre NV à la fin des années 90 [15], les premiers travaux par les équipes de M. Lukin et J. Wachtrup ont démontré les bonnes performances d'un tel dispositif d'imagerie magnétique [16–18]. Ces promesses ont ensuite été confirmées par de nombreux résultats à température ambiante aussi essentiels que variés depuis une dizaine d'années [2] [19]. Les propriétés du centre NV étant sensiblement identiques à basse température, nous présentons donc dans ce manuscrit, le développement à température cryogénique d'un système de magnétométrie à balayage basé sur la résonance de spin du centre NV.

Plan du manuscrit

Dans le chapitre 1, nous présenterons le contexte autour duquel s'articule le travail présenté dans ce manuscrit. Nous détaillerons, dans un premier temps, les enjeux de l'imagerie magnétique dans le cadre du nano et micro-magnétisme. Nous discuterons notamment de l'intérêt porté par la communauté à l'étude des domaines magnétiques et des parois les séparant, avec un important enjeu applicatif vers des systèmes de mémoire performants. Nous évoquerons ensuite différentes techniques d'imagerie actuellement disponibles afin d'appréhender les phénomènes mis en jeu à l'échelle nanométrique dans de tels matériaux. Nous discuterons notamment de leurs performances et leur capacité à être utilisées dans des milieux cryogéniques, les enjeux actuels du nanomagnétisme s'étant petit à petit portés vers des matériaux ne présentant des comportements magnétiques qu'à des températures inférieures à la température ambiante. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation du centre NV, un défaut cristallin du le diamant présentant des propriétés optiques et magnétiques particulières. Nous nous concentrerons ensuite sur l'utilisation de ces propriétés pour réaliser un capteur de champ magnétique.

1. Nous étudierons en particulier, au chapitre 3, un matériau semi-conducteur ferromagnétique dont les propriétés de déplacement de parois sont prometteuses.
2. Nous discuterons plus en détail des résultats obtenus à l'aide de la magnétométrie à centre NV au chapitre 1.

Le chapitre 2 sera lui consacré à la description du développement du système expérimental au cœur du travail de thèse présenté dans ce manuscrit. Nous présenterons, dans un premier temps, le principe du microscope à balayage à centre NV, système précédemment développé à température ambiante dans le groupe. Le développement d'un tel dispositif à température cryogénique nécessite de s'adapter à de nouvelles contraintes par plusieurs modifications expérimentales que nous détaillerons. Nous présenterons ensuite la fonctionnalisation d'une pointe AFM par un centre NV pour créer la sonde magnétique ainsi que sa caractérisation. Enfin, nous expliquerons les différentes méthodes de cartographie magnétique basées sur la sonde à centre NV que nous utiliserons dans le cadre de ce travail.

Le chapitre 3 sera dédié à l'utilisation du microscope pour l'étude de (Ga,Mn)(As,P), un semi-conducteur ferromagnétique à température cryogénique. Ce matériau présente des propriétés extrêmement intéressantes en spintronique ce qui en a fait un sujet d'étude privilégié. La première partie présentera donc les enjeux concernant ce matériau. La suite sera allouée à l'étude du matériau à l'aide du microscope magnétique à centre NV préalablement développé. Nous montrerons l'imagerie de parois de domaines magnétiques à l'aide de notre système expérimental, en utilisant les différentes techniques d'imagerie présentées au chapitre 2. La fin du chapitre sera consacrée à l'évaluation locale de l'aimantation à saturation dans (Ga,Mn)(As,P) permettant de répondre à une interrogation sur l'homogénéité du magnétisme dans ce matériau.

Dans le chapitre 4, nous discuterons de l'utilisation du temps de relaxation du centre NV dans les nanodiamants, à des fins d'imagerie de bruit magnétique. Dans l'optique de réaliser des systèmes d'imagerie basés sur la mesure du temps de relaxation des centres NV, il est nécessaire de maîtriser et contrôler les différents mécanismes à l'origine de cette relaxation. Après avoir expliqué les différents processus pouvant intervenir pour un centre NV inséré dans une matrice de diamant, nous discuterons de ceux mis en jeu pour les centres NV dans les nanodiamants, *a priori* différents de ceux dans le diamant massif. La compréhension de tels processus étant encore incomplète, nous étudierons le temps de relaxation de centres NV uniques dans des nanodiamants. Cela nous permettra, dans un premier temps, de confirmer les travaux antérieurs de Tetienne *et al.* [20]. L'étude sera poursuivie par la mesure de l'évolution du temps de relaxation à basse température. En développant un modèle basé sur l'influence des fluctuations produites par un bain d'impuretés paramagnétiques en surface des nanodiamants, nous expliquerons l'évolution du temps de relaxation en fonction de la température. Cela nous permettra ainsi d'extraire une température d'activation pour un tel processus de fluctuations.

Chapitre 1

L'imagerie magnétique aux petites échelles : le centre NV comme capteur de champ magnétique

Sommaire

1.1 Introduction **18**

1.2 Les enjeux de l'imagerie magnétique à l'échelle nanométrique . . . **18**

1.2.1 Éléments de magnétisme 18

1.2.2 Domaines et parois - Acquis et enjeux 20

1.2.3 Différentes techniques d'imagerie magnétique 22

1.3 Le centre NV du diamant **27**

1.3.1 Propriétés optiques du centre NV 27

1.3.2 Résonance magnétique détectée optiquement 28

1.4 Utilisation du centre NV comme capteur de champ magnétique . . **30**

1.4.1 Le centre NV dans un champ magnétique 30

1.4.2 Mesure de champs magnétiques dynamiques 34

1.4.3 Microscopie à centre NV à basse température 38

1.5 Conclusion **40**

1.1 Introduction

Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans les thématiques d'imagerie magnétique, à température ambiante et température cryogénique. Ce chapitre vise donc à présenter succinctement les enjeux de l'imagerie magnétique, notamment à l'échelle nanométrique.

Nous présenterons dans un premier temps les éléments de magnétisme nécessaires à la compréhension du reste du manuscrit. La suite du chapitre s'attachera à discuter des acquis mais également des futurs enjeux en nanomagnétisme. Nous discuterons plus spécifiquement des visées applicatives des systèmes basés sur les parois de domaines magnétiques. Nous présenterons ensuite les principales techniques aujourd'hui disponibles pour réaliser l'imagerie magnétique, notamment à basse température. Nous discuterons en particulier des caractéristiques spécifiques de chaque technique, leurs avantages et inconvénients. Nous présenterons enfin la technique utilisée dans le cadre de ce manuscrit, à savoir l'imagerie magnétique avec un microscope à centre NV, en détaillant les propriétés photophysiques de celui-ci dans l'optique de l'utiliser comme capteur magnétique.

1.2 Les enjeux de l'imagerie magnétique à l'échelle nanométrique

1.2.1 Éléments de magnétisme

Sans l'ambition de décrire le magnétisme dans la matière de façon exhaustive, cette section s'attachera à donner au lecteur les quelques clés permettant la compréhension des phénomènes abordés dans ce manuscrit. Nous nous concentrerons sur la description du magnétisme à l'échelle nanométrique. Dans ce cadre, il est extrêmement ambitieux de décrire de façon complète l'aimantation au niveau atomique. En 1935, dans leur article pionnier pour expliquer la présence de domaines magnétiques séparées par des parois [21], Landau et Lifschtiz utilisent un modèle classique dans lequel l'aimantation est caractérisée par un champ continu $\mathbf{M}(\mathbf{r})$. Brown, à partir des années 1940, introduit formellement le micromagnétisme [22], basé sur cette approximation. Dans le cadre de celle-ci, le champ d'aimantation possède une norme constante, l'aimantation à saturation notée $M_S(T)$. Celle-ci est une caractéristique du matériau et dépend de la température T. La direction du vecteur aimantation est donc une variable continue. Finalement, nous pouvons écrire l'aimantation dans un solide comme

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = M_S \mathbf{m}(\mathbf{r}),$$

où $\mathbf{m}$ est un champ unitaire contenant seulement l'information sur la direction de l'aimantation. Nous placerons notre étude dans ce cadre, permettant de comprendre de manière satisfaisante

les phénomènes physiques dans les matériaux ferromagnétiques, aux échelles nano ou micrométriques.

Pour décrire l'état ferromagnétique dans un solide, il convient de discuter des différentes interactions en jeu dans ces matériaux. Sans nous attarder sur le détail de ces interactions, nous présenterons les éléments principaux permettant d'appréhender la présence de domaines magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques [23]. Le ferromagnétisme apparaît lorsque, à une échelle microscopique, les moments magnétiques présents dans la matière tendent à s'aligner spontanément dans le même sens. Il apparaît alors un moment macroscopique mesurable. L'interaction à l'origine de cette alignement est appelée **interaction d'échange**.

D'autre part, il existe dans les matériaux une **anisotropie magnétique**. Celle-ci se traduit par l'alignement préférentiel de l'aimantation selon certains axes du matériau. Elle peut être naturellement induite par la structure cristalline du matériau ou créée par des contraintes mécaniques développées pendant la fabrication. Par ailleurs, il existe, dans un matériau ferromagnétique, un **champ démagnetisant**, champ produit par la distribution d'aimantation au sein du matériau et qui aura tendance à faire disparaître les pôles magnétiques. De la même façon, **un champ extérieur** tend à aligner les moments magnétiques selon sa direction.

La densité totale d'énergie de la couche ferromagnétique contient donc, en général, les quatre termes présentés ci dessus[1] [24] :

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{\text{éch}} + \epsilon_{\text{ani}} + \epsilon_{\text{demag}} + \epsilon_{\text{ext}}.$$

On perçoit ici que les interactions présentées n'ont pas toutes la même configuration d'équilibre. L'aimantation trouvera donc un compromis en minimisant l'énergie totale du système global.

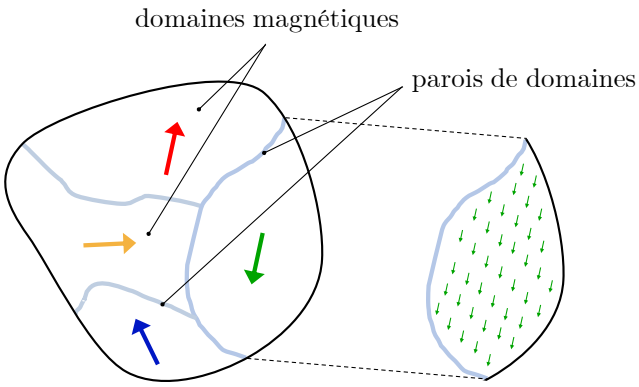

Figure 1.1 : Représentation schématique de domaines magnétiques séparés par des parois. Au sein d'un domaine magnétique, l'aimantation est uniforme, tous les moments magnétiques le composant étant orientés dans la même direction. Ces domaines sont séparées par des parois, zones où l'aimantation tourne rapidement pour satisfaire les deux configurations de bord. La minimisation de l'énergie du système doit satisfaire plusieurs interactions au configurations optimales différentes, créant cette structure particulière.

1. Notons que, si ces interactions sont les plus communes, cette liste est loin d'être exhaustive et peut être enrichie au cas par cas, selon le matériau étudié.

Cette compétition se traduit par l'apparition de domaines magnétiques, zones du matériau présentant une aimantation uniforme. À courte distance, l'interaction d'échange est satisfaite tandis que, sur de plus grandes dimensions, l'interaction démagnétisante est satisfaite. Entre ces domaines, l'aimantation varie relativement rapidement pour passer de l'aimantation d'un domaine à l'autre (figure 1.1). Ces structures présentent de forts intérêts applicatifs, les domaines magnétiques étant, depuis quelques dizaines d'années, au cœur des architectures de stockage de l'information.

1.2.2 Domaines et parois - Acquis et enjeux

Les concepts physiques développés autour du magnétisme ont balayé de nombreux thèmes, permettant la découverte et l'explication de très nombreux phénomènes novateurs, amenant à des applications utilisées aujourd'hui. Loin d'effectuer une présentation exhaustive des acquis du magnétisme du dernier siècle, nous nous attarderons sur l'évolution récente des enjeux du magnétisme, en particulier concernant l'utilisation des domaines magnétiques et des parois entre ces domaines.

Les dernières décennies ont vu l'explosion des dispositifs de stockage basés sur les domaines magnétiques. Nous pouvons citer notamment le disque dur ou la cassette. Dans ces structures, l'information est encodée dans l'aimantation des domaines magnétiques avec la plupart du temps deux directions privilégiées, permettant de distinguer deux bits d'information (0 et 1). Ce genre de dispositif nécessite un mouvement mécanique du système, causant des problèmes d'usure et de consommation électrique. Récemment, de nouvelles architectures ont été proposées telles que la *racetrack memory* [25], notamment basée sur le déplacement de domaines magnétiques grâce à l'injection de courants électriques. Cela repose sur le phénomène de transfert de spin (STT, Spin Transfert Torque) correspondant à la modification de l'orientation de l'aimantation dans un matériau sous l'effet d'un courant polarisé en spin [26, 27]. L'intérêt de ces nouveaux systèmes repose sur leur rapidité et leur non volatilité (ils gardent l'information sans alimentation électrique). Nous nous attarderons un peu plus sur ces systèmes au chapitre 3.

Dans ces dispositifs, il s'agit également de réaliser la lecture et l'écriture de l'information. L'écriture consiste à utiliser le transfert de spin [28, 29], tandis que la lecture de l'information repose sur l'utilisation de la magnétorésistance géante (GMR, Giant Magneto Resistance) [25], dont la découverte a offert le prix Nobel 2007 à A. Fert et P. Grünberg [30, 31].

À l'opposé de la "mémoire morte" dans les ordinateurs (c'est-à-dire les disques durs), il existe également des structures de "mémoire vive" (RAM, Random Acces Memory). Cette mémoire permet de traiter rapidement les informations (de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes) en lecture et écriture, sans nécessairement attendre l'écriture ou la lecture sur le disque dur (de l'ordre de la milliseconde). Actuellement, ces dispositifs sont basés sur des composants électroniques, rendant cette mémoire volatile. Cependant, de nouvelles technologies basées sur

la mémoire magnétique se sont développées ces dernières années. Des dispositifs de MRAM (Magnetic Random Acces Memory) ont par exemple été récemment commercialisés [32]. Cette mémoire, également basée sur l'enregistrement de l'information par les moments magnétiques du matériau, est non-volatile et porte de nombreux espoirs pour modifier les architectures globales de mémoire [33]. Par ailleurs, de nouveaux détecteurs magnétiques utilsant les parois de domaines voient le jour dans l'optique d'une application industrielle [34].

Tous ces développements expérimentaux sont très encourageants. Il reste cependant de nombreux challenges à relever. Concernant les dispositifs basés sur les parois de domaines, il est nécessaire de maîtriser la structure de ces parois et les paramètres influençant leur déplacement. D'une part, cela consiste à connaître l'organisation interne et les interactions mis en jeu à leur niveau. D'autre part, dans l'optique de réaliser le déplacement des parois, il a été mis en évidence que de nombreux mécanismes physiques rentraient en jeu dans leur déplacement, rendant complexe la compréhension de ces phénomènes [35].

D'un point de vue plus pratique, il est essentiel de trouver des matériaux répondant aux contraintes technologiques imposées par une industrialisation éventuelle de ces dispositifs. Pour augmenter la capacité de stockage, il est par exemple important de minimiser la taille des parois. Plus globalement, les défis autour de ces architectures concernent les vitesses d'écriture/lecture, l'intégration dans des systèmes fonctionnels, la durée de vie et les capacités de stockage.

De tels développements applicatifs nécessitent une compréhension profonde des matériaux. Pour cela, il est crucial de pouvoir cartographier les propriétés magnétiques. Ainsi, la disponibilité de systèmes d'imagerie magnétique performante et résolue constitue une condition importante au développement de nouvelles architectures de stockage. Ceci est bien évidemment valable pour les systèmes fonctionnant à température ambiante mais représente également un enjeu notable à température cryogénique. En effet, de nombreux systèmes magnétiques présentent des propriétés inédites à basse température, propriétés dont la compréhension est encore rudimentaire.

L'étude des phénomènes physiques intervenant dans ces systèmes magnétiques constitue à la fois un enjeu fondamental, comme l'étude des systèmes d'électrons fortement corrélés [1], mais aussi applicatif. Nous pouvons notamment citer l'étude des mécanismes de déplacement de parois dans les semi-conducteurs ferromagnétiques, dont nous discuterons au chapitre 3, ou bien l'analyse des phénomènes physiques intervenant dans les matériaux supraconducteurs à haute température critique, éventuellement pour augmenter cette caractéristique aujourd'hui limitée en dessous de la température ambiante [36].

C'est dans ce contexte que la suite de ce chapitre va s'attacher à présenter les principales techniques d'imagerie magnétique, notamment à basse température. Cette présentation ne saurait évidemment être exhaustive. Une partie des autres techniques non développées ici mettent notamment en jeu des systèmes expérimentaux lourds et difficiles à implémenter.

1.2.3 Différentes techniques d'imagerie magnétique

Microscopie Kerr

L'effet Kerr est un phénomène d'interaction entre un matériau ferromagnétique et une onde électromagnétique (typiquement des photons dans le spectre visible). Il se traduit, lors de la réflexion d'un faisceau incident polarisé rectilignement sur une surface magnétique, par une rotation de la polarisation du faisceau réfléchi [37], comme présenté figure 1.2 - a. Cet effet magnéto-optique est à la base de la microscopie Kerr (MOKE) qui permet de sonder le magnétisme à proximité de la surface, sur des épaisseurs typiques de 10 nanomètres. Cette technique est extrêmement utilisée dans l'imagerie des parois de domaines et en particulier leur propagation. En effet, il est important de disposer d'un système permettant l'imagerie avec des taux de rafraîchissement élevés afin de suivre correctement la dynamique de parois de domaines. Sur la figure 1.2 - b, nous présentons l'imagerie par microscopie Kerr du déplacement d'une paroi de domaines sous courant dans (Ga,Mn)As [38], un semi-conducteur ferromagnétique à haute température de Curie que nous étudierons au chapitre 3.

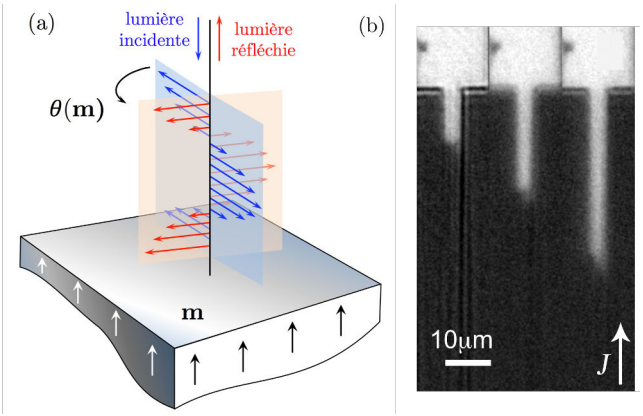

Figure 1.2 : (a) Représentation simplifiée de l'effet Kerr adaptée de la référence [39]. Une onde électromagnétique incidente polarisée rectilignement va voir sa polarisation tourner après réflexion en fonction de l'aimantation dans le matériau ferromagnétique d'intérêt. (b) Imagerie par microscopie Kerr de (Ga,Mn)As extraite de la référence [38]. La dynamique d'une telle technique permet de réaliser l'imagerie en temps réel de l'évolution spatiale de la paroi de domaines.

Cette technique est donc particulièrement intéressante pour étudier les dynamiques de parois. Elle est également avantageuse car il est possible de modifier différents paramètres sur de larges gammes (champ magnétique, température, courant,...). Il est donc possible de réaliser l'imagerie magnétique par effet Kerr à température cryogénique. Cependant, cette technique de microscopie optique comporte un inconvénient majeur. En effet, le MOKE possède une résolution spatiale limitée par la diffraction et impose donc l'imagerie à des structures magnétiques d'au minimum plusieurs centaines de nanomètres. D'autre part, il est délicat d'obtenir une information vectorielle complète par cette technique [40].

En conclusion, la microscopie optique par effet Kerr présente des avantages qui en font une des techniques les plus utilisées pour l'imagerie magnétique en champ large résolue en temps. Cependant, sa résolution optique limitée par la diffraction reste un obstacle, en particulier lorsqu'il s'agit de sonder très localement les structures d'aimantation des matériaux ferromagnétiques.

Dans ce but, nous pouvons envisager des dispositifs utilisant une configuration de sonde locale, et non limités par la diffraction.

Microscopie à force magnétique (MFM)

L'approche la plus courante utilisant une sonde locale est la microscopie à force magnétique. Ce dispositif, dérivé de la microscopie à force atomique (AFM), repose sur l'utilisation d'une pointe magnétique. À l'instar d'une pointe AFM, la pointe magnétique est approchée de l'échantillon (figure 1.3 - a). L'interaction du matériau aimanté de la pointe avec le champ de fuite en surface va imposer une force sur la pointe qui est détectée d'une façon équivalente à un système d'AFM usuel. Le balayage de la pointe permet alors de cartographier le champ de fuite point par point [41]. La microscopie à force magnétique présente en particulier des avantages notables : ne nécessitant pas de caractéristiques particulières pour l'échantillon ou l'environnement de travail (fonctionne notamment à température cryogénique [42]), elle permet d'obtenir des très bonnes résolutions spatiales ($\approx$ 20 nm) et présente une bonne sensibilité en champ magnétique (voir par exemple l'imagerie de vortex ferromagnétiques dans des disques de permalloy [43]).

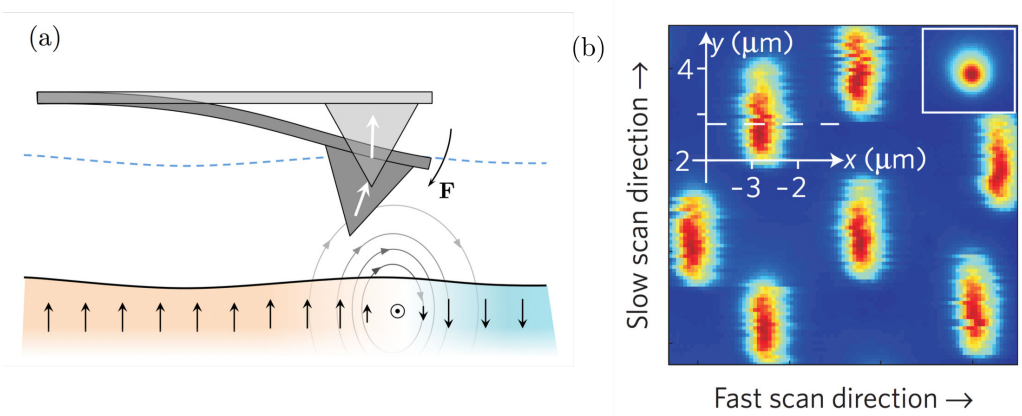

Figure 1.3 : (a) Représentation simplifiée du principe de la microscopie à force magnétique adaptée de la référence [39]. L'interaction entre le champ de fuite et le matériau magnétique de la pointe produit une force sur la pointe qu'il est possible de mesurer afin de remonter à une information sur le champ créé par les structures d'aimantation de l'échantillon. (b) Imagerie par MFM de vortex magnétiques dans le supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{6.991}$. L'imagerie montre le défaut principal de l'imagerie MFM, à savoir que la pointe peut avoir un effet sur les structures magnétiques, ici en les déplaçant. L'encart montre un vortex piégé grâce à de plus basses températures et qui ne se déplace donc pas lors de l'imagerie. Figure adaptée de la référence [44].

Cette technique est donc très pratique pour la caractérisation d'échantillons magnétiques dans toutes conditions. Cependant, la mesure repose sur l'interaction entre la pointe et l'échantillon. La pointe magnétique va donc potentiellement perturber l'échantillon et fausser la mesure. En particulier, dans le cas de structures d'aimantation peu piégées, la présence de la pointe va

modifier la structure magnétique de l'objet observé. Par exemple, nous observons, sur la figure 1.3 - b, que les vortex supraconducteurs sont traînés au fil de l'imagerie si la température de l'échantillon n'est pas suffisamment basse [44]. Par ailleurs, il est en pratique difficile de déduire aisément et de manière complètement quantitative le champ produit par l'échantillon à partir de la mesure de la force magnétique [45].

L'utilisation de la microscopie à force magnétique présente donc de nombreux avantages, notamment concernant la facilité de mise en place dans différents environnements et pour de nombreux échantillons. Cependant, les deux inconvénients majeurs sus-cités posent un problème conséquent quand il s'agit de cartographier de façon quantitative des structures d'aimantation et en particulier des parois de domaines, qui sont en général assez mobiles.

Micro et nano-SQUIDs (Superconducting QUantum Interference Device)

Dans une configuration de balayage également, nous pouvons citer les micro ou nano-SQUIDs. Le SQUID est un capteur de flux magnétique basé sur des circuits supraconducteurs. Il utilise en particulier des jonctions Josephson intégrées dans une boucle supraconductrice comme présenté figure 1.4 - a. Le courant dans la boucle est alors fonction du flux magnétique et la mesure de la tension aux bornes du SQUID permet de remonter au champ magnétique avec une extrême sensibilité, usuellement de l'ordre de 10^{-6} $\Phi_0/\sqrt{\mathrm{Hz}}$ où $\Phi_0 = h/2e$ est le quantum de flux [46]. Le développement de tels dispositifs s'est orienté récemment vers l'imagerie magnétique. Dans ce but, la communauté s'est intéressée aux techniques de SQUID à balayage pour l'imagerie en essayant de réduire la taille du capteur [47,48]. Nous pouvons notamment citer les travaux de l'équipe de E. Zeldov, qui développe des nano-SQUIDs par déposition de matériau supraconducteur au bout d'une pointe en quartz étiré (figure 1.4 - b). Ce SQUID sur pointe (SOT, SQUID On Tip), d'environ 50 nm de diamètre, permet d'atteindre des sensibilités jusqu'à 50 n$\Phi_0/\sqrt{\mathrm{Hz}}$. La résolution spatiale est alors principalement limitée par la taille de la sonde, pouvant atteindre des tailles légèrement inférieures à la centaine de nanomètres [46,49,50]. Nous présentons, figure 1.4 - c, l'imagerie de vortex magnétiques sur un film de plomb à l'aide d'un SOT [51]. Dans ces travaux, ils réalisent notamment l'imagerie du déplacement de vortex sous l'influence d'un courant électrique. Plus généralement, un détail des avancées récentes sur le développement de micro et nano-SQUIDs est disponible dans les références [52] et [53].

Cette technique présente tout de même quelques défauts. D'une part, elle n'est pas adaptable à température ambiante, son principe étant basé sur l'utilisation de circuits supraconducteurs, ne fonctionnant qu'à basse température [2]. D'autre part, cette technique est limitée en termes de résolution spatiale, même si de nombreux espoirs portent sur l'amélioration de la résolution spatiale en dessous de la centaine de nanomètres [54,55].

2. Cette différence par rapport aux autres techniques, bien qu'impliquant un fort développement expérimental, n'est pas spécialement un inconvénient en soi.

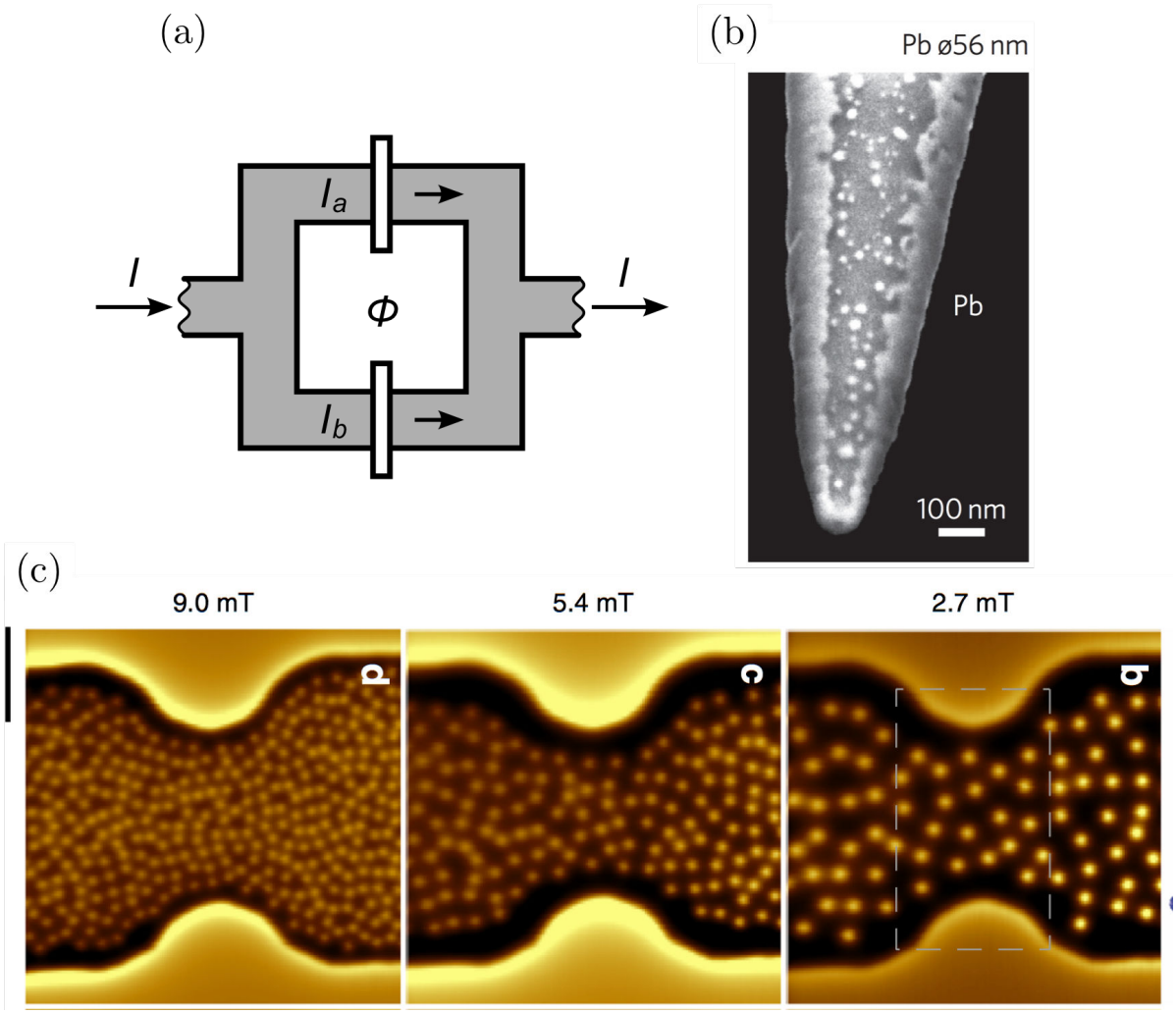

Figure 1.4 : (a) Représentation schématique d'un SQUID formé de deux jonctions Josephson. Le courant est fonction du flux magnétique traversant la boucle. Image extraite de Wikipédia. (b) Imagerie par microscopie électronique d'un SQUID au bout d'une pointe en quartz. Le diamètre final est de l'ordre de 50 nm. Figure extraite de la référence [46]. (c) Imagerie à l'aide d'un SOT de vortex magnétiques dans un film de plomb. Le nombre de vortex dépend de l'intensité du champ extérieur appliqué. L'échelle noire représente 3 μm. Figure extraite de la référence [51].

Nous n'avons pas développé toutes les techniques d'imagerie magnétique existantes. D'autres techniques permettent notamment de travailler à basse température afin d'imager des structures magnétiques. Nous pouvons citer par exemple les impressionnants travaux du groupe de R. Wiesendanger [56] utilisant les techniques de microscopie à effet tunnel à polarisation de spin, qui ont notamment permis la manipulation et l'imagerie magnétique d'atomes uniques [57]. Ces travaux sont cependant contraints expérimentalement, notamment au niveau des échantillons qui doivent présenter de nombreuses propriétés pour être étudiés (conducteurs, bon état de surface,...) et au niveau des techniques expérimentales difficiles à maîtriser (basse température, vide,...).

Par ailleurs, il existe des techniques d'imagerie basées sur l'interaction entre le matériau magnétique et des rayons X et en particulier le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (XMCD), c'est-à-dire une différence d'absorption entre une polarisation circulaire gauche ou droite incidente [58–60]. Ces dispositifs, présentant des résolutions spatiales de l'ordre de la dizaine de nanomètres, nécessitent cependant l'utilisation d'un synchrotron, rendant des expériences de routine difficilement envisageables.

Nous pouvons également évoquer l'utilisation de microscopes magnétiques basés sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec le matériau d'intérêt. Plusieurs configurations sont disponibles, par analyse des électrons secondaires [61, 62] ou par analyse de l'effet de la traversée du matériau sur les électrons transmis [63]. Si ces techniques permettent également d'obtenir d'excellentes résolutions spatiales (de l'ordre de la dizaine de nanomètres), elles présentent chacune des contraintes, non seulement sur le type de matériau mais également sur les conditions expériementales car elles nécessitent toutes un environnement sous ultra-vide. L'application de champs magnétiques externes est également difficile à implémenter dans ce type de système.

La présentation de ces différentes techniques a pu démontrer leurs atouts majeurs. Cependant, elles présentent des inconvénients, notamment pour l'imagerie résolue et sensible de nanostructures. En particulier, nous avons souligné que de forts enjeux concernaient des matériaux présentant du magnétisme seulement à basse température. Afin de compléter les dispositifs d'imagerie, il est nécessaire de disposer d'une technique permettant l'imagerie magnétique aussi bien à température ambiante qu'à des températures cryogéniques, permettant d'atteindre des résolutions spatiales en dessous de 100 nm et avec une sensibilité suffisante.

Ces dernières années, un nouveau concept a émergé, basé sur l'utilisation d'un spin électronique individuel, le centre NV du diamant. En mesurant la séparation due à l'effet Zeeman entre deux niveaux d'énergie sous l'influence d'un champ magnétique, il est possible de remonter à celui-ci. Nous détaillerons les principes physiques à la base des mesures de champs magnétiques dans les prochaines sections. Plus généralement, l'utilisation du centre NV à température ambiante a balayé de nombreux thèmes. Loin d'être exhaustifs sur les résultats obtenus par la communauté, nous pouvons tout de même citer quelques résultats. Par exemple, à l'aide d'ensembles de centres NV, il a été possible de reconstruire le champ magnétique produit par un courant continu dans un fil de cuivre, permettant également d'y détecter les défauts éventuels [64, 65]. La photostabilité des centres uniques dans les nanodiamants a également été mise à profit dans l'optique de réaliser des nanotraceurs biologiques [66]. Le centre NV est en outre un très bon candidat pour s'intégrer dans les dispositifs d'information quantique car il dispose de très longs temps de cohérence [67]. Enfin, le centre NV en configuration de sonde magnétique à balayage a été utilisé pour la détection de structures nanomagnétiques comme les parois de domaines ferromagnétiques ou des ordres anti-ferromagnétiques à l'échelle nanométrique [68, 69]. Ces succès notables à température ambiante, ajoutés à la conservation des propriétés photo-

physiques à température cryogénique, font du centre NV un candidat idéal à la création d'un magnétomètre à balayage à basse température basé sur le centre NV.

1.3 Le centre NV du diamant

1.3.1 Propriétés optiques du centre NV

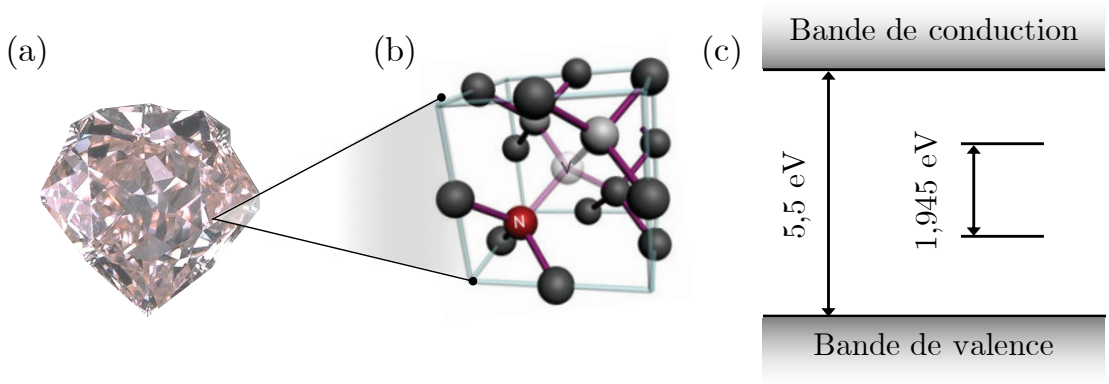

Figure 1.5 : (a) Diamant "Hortensia" conservé au Louvre. Sa teinte rosée provient des nombreux défauts NV contenus dans la maille cristalline du diamant, causant l'absorption d'une partie de la lumière. (b) Représentation schématique de la structure du centre NV. Au sein de la maille du diamant composée d'atomes de carbone, un centre NV est composé d'un atome d'azote (N), adjacent à une lacune (V). (c) Schéma de la structure énergétique du diamant, au sein de laquelle se placent deux niveaux discrets correspondant aux états fondamental et excité du centre NV.

Le diamant est un cristal composé d'atomes de carbone, au comportement de semi-conducteur à grand gap ($\sim$ 5,5 eV) [70]. Cette caractéristique en fait un matériau transparent aux longueurs d'ondes optiques. Le cristal de diamant comporte néanmoins des impuretés, qui peuvent créer des pièges pour les électrons ou les trous. Ceci se traduit par la présence de niveaux d'énergie discrets à l'intérieur du gap, rendant le diamant optiquement actif. La plupart des diamants étant à des niveaux de pureté élevés, ils sont perçus à l'oeil comme transparents. Cependant, certains comportent un nombre conséquent de défauts de même nature, ce qui provoque l'absorption de certaines longueurs d'onde et donc la coloration du diamant (figure 1.5 - a). Le centre NV (*Nitrogen-Vacancy* ou azote-lacune) fait partie de ces nombreux défauts et correspond donc à la substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote (N) et la disparition d'un atome de carbone adjacent au profit d'une lacune (V) (figure 1.5 - b). Le centre NV possède une forme neutre composée de cinq électrons (NV^0) mais il est plus souvent observé sous une forme comportant un électron supplémentaire, notée NV^- [71,72]. Celui-ci comporte en réalité seulement deux électrons non appariés. L'état de charge NV^-, que l'on appellera simplement centre NV dans la suite, se comporte alors comme une molécule au sein du gap du diamant, présentant des niveaux d'énergie séparés par une énergie de 1,945 eV, tel que schématisé sur la

figure 1.5 - c.

Cette séparation énergétique correspond à une longueur d'onde de 637 nm. Du fait de cette transition dans le domaine optique, il est possible d'exciter le centre NV avec un laser et collecter la photoluminescence (figure 1.6 - a). Cependant, à cause d'une forte interaction électron-phonon [73], les raies d'absorption et d'émission sont fortement élargies ($\sim$ 100 nm) et donc décalées par rapport à 637 nm (figure 1.6 - b). Dans la pratique, le centre NV est excité à l'aide d'un laser à 532 nm et la photoluminescence est collectée en filtrant autour de 700 nm environ. Ce décalage permet de séparer aisément le laser d'excitation de la photoluminescence. Le dispositif expérimental utilisé sera décrit en détail au chapitre 2.

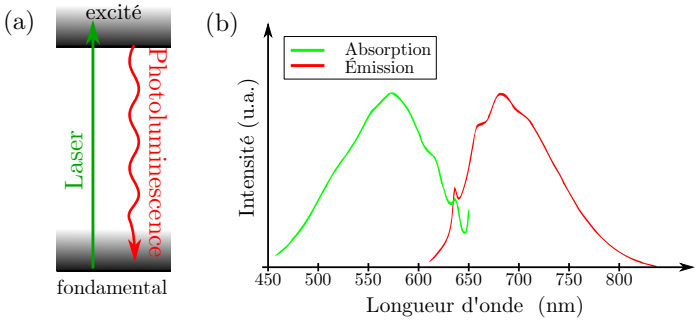

Figure 1.6 : (a) Représentation schématique des niveaux fondamental et excité du centre NV, permettant de décrire les transitions optiques mises en jeu. (b) Spectre typique pour un ensemble de centres NV. Les raies d'émission et d'absorption sont élargies à cause d'un couplage avec les phonons. Image adaptée de la thèse de L. Rondin [74].

Outre les propriétés optiques décrites ci-dessus, le centre NV dispose d'autres qualités remarquables. En effet, une première propriété intéressante est sa parfaite photostabilité, à la différence des boîtes quantiques ou les molécules de colorant qui ont généralement une tendance gênante au clignotement ou au blanchiment [75, 76]. Une autre propriété extrêmement importante, et qui va nous intéresser dans la suite, est la possibilité de manipuler de manière cohérente le spin électronique du centre NV et d'en lire l'état optiquement, ce qui a été réalisé pour la première fois par Jelezko *et al.* en 2004 [77]. Grâce à ces deux propriétés, nous allons être dans la capacité d'observer des faibles variations du signal de photoluminescence induites par des modifications de l'état du spin électronique du centre NV, effet à la base des expériences de magnétométrie que nous allons présenter dans la partie suivante.

1.3.2 Résonance magnétique détectée optiquement

Comme mentionné précédemment, le centre NV comporte deux électrons non appariés. On peut donc envisager deux états de spin, un état triplet de nombre quantique de spin $S = 1$ et un état singulet de nombre quantique de spin $S = 0$. Dans le cas du centre NV, les états fondamental et excité sont des états triplets [71]. Les transitions optiques décrites au paragraphe précédent se déroulent donc entre ces deux états triplets [78]. Chaque état triplet est composé de sous-niveaux décrits par le nombre quantique m_S, projection du spin sur l'axe de quantification de centre NV, axe reliant l'atome d'azote à la lacune (figure 1.7 - a). Due à l'interaction spin-spin,

nous observons une levée de dégénérescence entre les niveaux $m_S = \pm 1$ (noté $|\pm 1\rangle$) et le niveau $m_S = 0$ (noté $|0\rangle$), séparés d'environ 2,87 GHz. Par ailleurs, il existe des états intermédiaires singulets ($S = 0$). Sans perdre en information, dans le cadre de notre étude, nous décrirons ces états par un seul, appelé niveau métastable à cause de son long temps de vie ($\sim$ 200 ns [79]). La structure énergétique du centre NV est présentée figure 1.7 - b. Une description détaillée est fournie dans la revue de Doherty *et al.* [80].

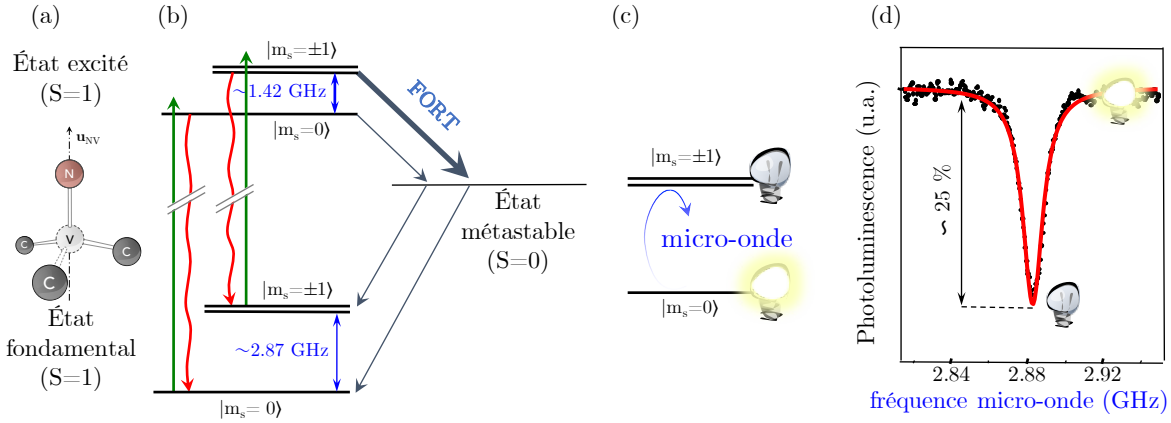

Figure 1.7 : (a) Représentation schématique des atomes de carbone, autour du centre NV. L'axe de quantification correspond à celui reliant l'atome d'azote et la lacune. (b) Niveaux d'énergie du centre NV. Outre la transition optique directe entre l'état excité et l'état fondamental, il existe une voie de désexcitation *via* un état métastable, correspondant à une transition non radiative. Le taux de transition des états $|\pm 1\rangle$ vers le niveau métastable est plus grand que pour l'état polarisé $|0\rangle$. Grâce à ces taux de transition différents, l'état $|0\rangle$ correspond à un état de photoluminescence plus important et par conséquent est qualifié de brillant alors que les états $|\pm 1\rangle$ sont qualifiés de sombres. (c) Schéma de principe d'une expérience de résonance magnétique détectée optiquement (ODMR). Une micro-onde à la fréquence de transition entre $|0\rangle$ et $|\pm 1\rangle$ permet le transfert des populations, ce qui conduit à une chute de la luminescence. (d) Résultat de l'expérience d'ODMR permettant la spectroscopie du niveau fondamental du centre NV. La chute de luminescence est ajustée numériquement et permet de remonter à l'écart énergétique entre $|0\rangle$ et $|\pm 1\rangle$.

Il s'agit maintenant de décrire le comportement du centre NV sous illumination optique. Après son passage dans le niveau excité, le centre NV peut relaxer *via* deux voies différentes. La première correspond aux cycles d'absorption et d'émission décrits ci-dessus. Ces processus conservent la projection de spin en obéissant à la règle de sélection $\Delta m_S = 0$. L'autre possibilité concerne une transition non radiative *via* l'état métastable [81]. À la différence du cycle optique "direct", cette transition ne conserve pas m_S. De plus, les taux de transitions depuis et vers l'état métastable sont dépendants du nombre m_S. En effet, les états $|\pm 1\rangle$ du niveau excité ont une plus grande probabilité de transiter *via* le niveau métastable puis de relaxer indifféremment dans l'un des états du fondamental [82]. Toutes ces caractéristiques sont résumées sur la figure 1.7 - b.

Ces variations dans les taux de transitions ont deux conséquences fondamentales, à la base

des techniques utilisées pour réaliser des expériences de magnétométrie à centre NV. D'une part, après un certain nombre de cycles optiques, le centre NV sera polarisé dans l'état $|0\rangle$. En effet, si le centre NV est initialement dans l'état $|0\rangle$, il y restera, ne subissant que des transitions radiatives conservant l'état de spin. S'il est dans l'état $|\pm1\rangle$, il possèdera une probabilité non négligeable de transiter *via* la métastable. Le relaxation du métastable vers le niveau fondamental étant peu dépendante de l'état de spin, le centre NV aura donc, finalement, une probabilité de se retrouver dans l'état de spin $|0\rangle$. Nous allons donc observer un transfert des populations des états $|\pm1\rangle$ vers l'état $|0\rangle$ sous illumination laser continue. L'autre propriété essentielle est liée au fait que la transition *via* le métastable n'est pas radiative dans le domaine visible. Un centre NV dans l'état $|0\rangle$ émettra ainsi plus de photons visibles (environ 50%) que lorsqu'il se trouve dans les états $|\pm1\rangle$. Cette particularité a alors une conséquence capitale : l'état du centre NV peut être lu optiquement par simple observation du signal de photoluminescence. **L'état $|0\rangle$ est donc appelé état brillant**, **les états $|\pm1\rangle$ correspondent eux à des états sombres**.

Ces propriétés nous permettent d'envisager une expérience de détection optique de résonance magnétique (Optical Detection of Magnetic Resonance en anglais, soit ODMR). Cette expérience consiste à polariser le système dans l'état $|0\rangle$, état brillant, à l'aide d'une illumination continue par un laser à 532 nm. En appliquant une excitation micro-onde autour de 2,87 GHz, fréquence de transition entre le niveau $|0\rangle$ et les niveaux $|\pm1\rangle$ (figure 1.7 - c), on observe une chute de la photoluminescence, consécutive au transfert de population vers les états $|\pm1\rangle$. Un spectre typique résultant de cette expérience est présenté figure 1.7 - d, caractérisé par un contraste entre 20 et 30 % et une largeur de raie de quelques MHz. Cette largeur de raie est très variable, dépendant fortement de l'environnement du centre NV et des conditions expérimentales. Nous aborderons rapidement ce sujet au prochain chapitre. Une description détaillée peut être trouvée dans la référence [83].

Ce paragraphe a présenté les caractéristiques optiques et magnétiques clés permettant de réaliser la spectroscopie de l'état fondamental du spin électronique du centre NV. Dans la suite, nous allons présenter l'utilisation de la technique d'ODMR à des fins de mesure de champ magnétique.

1.4 Utilisation du centre NV comme capteur de champ magnétique

1.4.1 Le centre NV dans un champ magnétique

Afin d'expliquer l'effet d'un champ magnétique sur le centre NV, nous allons décrire précisément la structure du niveau fondamental. En négligeant l'interaction du centre NV avec les spins nucléaires voisins [84], on peut décrire cette structure, en présence d'un champ $\mathbf{B}$, par le

hamiltonien [85] :

$$\mathcal{H} = hDS_Z^2 + hE(S_X^2 - S_Y^2) + g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S},$$

où h est la constante de Planck, μ_B est le magnéton de Bohr, $g = 2{,}0030(3)$ est le facteur de Landé [86], $\mathbf{S}$ est l'opérateur de spin adimensionné, $D \approx 2{,}87$ GHz correspond au paramètre de séparation en champ nul entre les niveaux $|0\rangle$ et $|\pm 1\rangle$ et E est un paramètre décrivant l'action d'une contrainte mécanique transverse ou la présence d'un champ électrique transverse [87, 88]. Ce paramètre peut varier fortement entre des centres NV dans le diamant massif (quelques centaines de kHz) et des centres NV dans des nanodiamants (jusqu'à une dizaine de MHz). La direction Z est fixée par l'axe $\mathbf{u_{NV}}$. Le dernier terme de cet hamiltonien traduit une levée de dégénérescence des états $|-1\rangle$ et $|+1\rangle$ par effet Zeeman lorsque le centre NV est soumis à un champ magnétique.

La diagonalisation de la matrice associée à $\mathcal{H}$ dans la base (X,Y,Z) permet d'extraire trois vecteurs propres $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ et trois énergies propres associées $\{E_1, E_2, E_3\}$. Les fréquences de résonance apparaissant dans une expérience d'ODMR sont donc définies par :

$$f_+ = (E_3 - E_1)/h \quad \text{et} \quad f_- = (E_2 - E_1)/h.$$

Nous allons alors distinguer deux cas de figure en fonction de l'intensité du champ magnétique. La description fournie ici s'appuie fortement sur la référence [85].

Régime des champs faibles

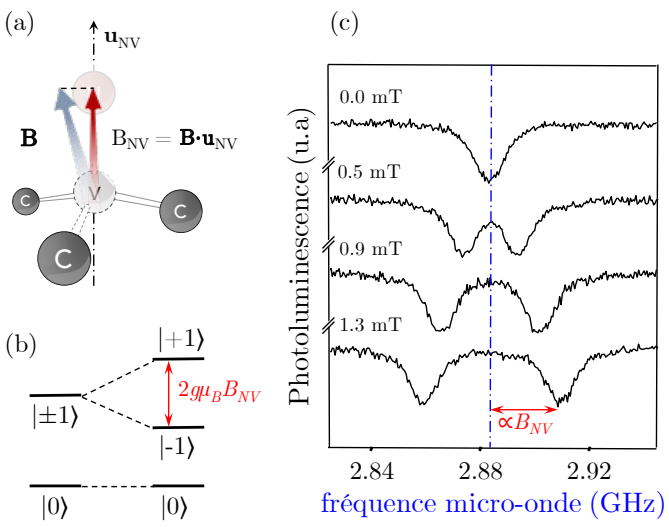

Figure 1.8 : (a) Représentation du champ magnétique dans le repère du centre NV. Dans le régime des champs faibles, le centre NV permet de mesurer la projection du champ magnétique sur l'axe de quantification du centre NV $B_{NV} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{u_{NV}}$. (b) La présence d'un champ magnétique provoque une séparation entre les niveaux $|-1\rangle$ et $|+1\rangle$ par effet Zeeman. (c) Spectres d'ODMR pour un centre NV unique pour différentes valeurs de B_{NV}, permettant d'observer la séparation des raies. Figures adaptées de la référence [39].

Le régime des champs faibles correspond au cas de figure où le champ magnétique au niveau

du centre NV vérifie

$$B_\perp \ll \left| \frac{hD}{g_{NV}\mu_B} - B_{NV} \right|,$$

où B_{NV} correspond à la projection du champ magnétique sur l'axe du centre NV et $B_\perp$ est la projection magnétique dans le plan orthogonal à l'axe NV. Dans ce cas, l'axe de quantification du système reste inchangé et $|m_S = 0\rangle$ reste état propre du système. Les deux autres états propres sont tels que les fréquences de résonance ne dépendent que de B_{NV} et s'écrivent :

$$f_\pm(B_{NV}) \approx D \pm \sqrt{E^2 + \left(\frac{\gamma_{NV}}{2\pi} B_{NV}\right)^2},$$

où on a introduit $\gamma_{NV} = g_{NV}\mu_B/\hbar = 2\pi \cdot 28{,}035(5)$ GHz/T, rapport gyromagnétique du centre NV.

Cette formule est exacte si le champ est parfaitement aligné avec l'axe du centre NV (*ie* $B_\perp = 0$) et reste une bonne approximation pour $B_\perp \ll \frac{hD}{g_{NV}\mu_B} \approx 100$ mT, ce qui correspond dans les faits à des champs inférieurs à 5 mT [85]. Dans ces conditions, on peut distinguer trois régimes :

- $B_{NV} = 0$
- $B_{NV} < 2\pi E/\gamma_{NV}$
- $B_{NV} \gg 2\pi E/\gamma_{NV}$

Tout d'abord, lorsque $B_{NV} = 0$, la position des deux résonances est donnée par $f_\pm = D \pm E$. Une expérience d'ODMR à champ nul permet donc l'accès à ces deux paramètres intrinsèques au système.

Dans le cas $B_{NV} \neq 0$, on peut distinguer deux cas de figure. Si $B_{NV} < 2\pi E/\gamma_{NV}$, le centre NV est peu sensible aux variations de champ magnétique. Ce cas est notamment gênant dans les nanodiamants où E peut être assez conséquent. Pour une valeur typique $E = 5$ MHz, la position des raies reste quasiment inchangée jusqu'à des champs d'environ 0,1 mT. Il est cependant possible de s'affranchir de cette limitation en cherchant des centres NV à faible E ou bien en appliquant un champ de biais pour sortir de ce régime.

Dans l'autre cas ($B_{NV} \gg 2\pi E/\gamma_{NV}$), il est alors possible de réaliser des expériences de magnétométrie. En effet, la mesure de la position des deux raies de résonance permet directement de remonter au champ magnétique projeté sur l'axe du centre NV selon :

$$B_{NV} = \pm \frac{2\pi}{\gamma_{NV}} (f_\pm - D).$$

C'est donc cette technique que nous allons implémenter pour la mesure de champs magnétiques statiques. Notons qu'il n'est pas possible *a priori* de distinguer, dans une expérience de résonance magnétique, la raie $|m_S = 0\rangle \to |m_S = +1\rangle$ de la raie $|m_S = 0\rangle \to |m_S = -1\rangle$. La mesure

effectuée ne permet donc d'accéder qu'à la valeur absolue de B_{NV}. Cependant, deux méthodes permettent de s'affranchir de ce problème. La première technique consiste à utiliser des micro-ondes polarisées circulairement, permettant d'exciter distinctement l'une ou l'autre des deux transitions selon le sens de rotation de la polarisation circulaire. Cela a été vérifié expérimentalement [89] mais demande une antenne micro-onde sophistiquée, ce que nous ne mettrons pas en place dans le cadre de cette thèse. La deuxième technique, plus aisée à implémenter, consiste à ajouter un champ de biais pour lever la distinction [90].

Afin d'évaluer la performance du magnétomètre à centre NV, nous allons nous intéresser à la sensibilité en champ magnétique d'un tel dispositif dans le dernier régime présenté, là où le déplacement Zeeman varie linéairement avec B_{NV}. Dans une telle situation, la sensibilité η, correspondant au plus petit champ détectable δB pendant un intervalle de temps Δt, peut être écrite comme [83] :

$$\eta = \delta B \sqrt{\Delta t} \simeq \frac{h}{g_{NV}\mu_B} \frac{\Delta f_r}{C\sqrt{R}},$$

où Δf_r la largeur de la raie d'ODMR et C le contraste de la raie et R le taux de photoluminescence [85]. Nous discuterons plus en détail des valeurs typiques de sensibilité au chapitre 2 mais un ordre d'idée est donné par des valeurs communes de $\Delta f_r = 5$ MHz, $C = 20$ % et $R = 10^5$ coups/s, ce qui donne une sensibilité d'environ 10 $\mu\mathrm{T}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$. Si C est fixé par les paramètres intrinsèques au centre NV, R peut être augmenté en plaçant le centre NV dans une cavité résonante afin d'augmenter le taux de transition radiative [91] ou bien en augmentant l'efficacité de collection par des structures adaptées [92]. Il est par ailleurs possible de jouer sur la largeur de raie. En effet, la largeur naturelle, valeur limite de Δf_r est liée au temps de cohérence du spin électronique T_2^* ($\Delta f_r \gtrsim 1/T_2^*$) mais cette limite est rarement atteinte dans des conditions expérimentales usuelles. Il est néanmoins possible d'utiliser des protocoles d'excitation impulsionnelle afin d'éviter l'élargissement lié à la présence de l'excitation laser [83]. Nous n'implémenterons pas ce genre de protocole étant donné que les expériences réalisées dans le cadre de ces travaux de thèse n'ont pas été limitées par la sensibilité des mesures.

Régime des champs forts

Dans le cas où le champ transverse est trop important ($B_\perp \gtrsim 5$ mT), le développement proposé précédemment n'est plus valable. En effet, la direction du champ magnétique $\mathbf{B}$ tend alors à imposer l'axe de quantification du système, modifiant par ce biais les états propres du système. Ceux-ci deviennent alors des mélanges des états $|m_S = 0\rangle$, $|m_S = -1\rangle$ et $|m_S = +1\rangle$ et le nombre quantique m_S n'est plus adapté pour décrire le système. Nous avons vu que la propriété essentielle du centre NV pour réaliser des expériences de magnétométrie reposait sur la dépendance de la luminescence du centre NV en fonction de l'état de m_S dans lequel il se trouve. Il n'est donc plus possible, dans ces conditions, de réaliser la détection optique de la

résonance magnétique du centre NV [93]. Nous verrons au chapitre 2 que cette limitation peut tout de même trouver un intérêt dans l'imagerie de structure magnétiques.

Dans la partie précédente, nous nous sommes essentiellement concentrés sur la mesure de champs magnétiques statiques. Il est cependant également possible de bénéficier des propriétés de spin du centre NV pour mesures des champs oscillants.

1.4.2 Mesure de champs magnétiques dynamiques

Permettant la mesure de champs statiques, le centre NV peut également servir à mesurer des champs variables dans le temps. La méthode repose sur l'utilisation des propriétés temporelles du centre NV et en particulier des temps de relaxation qui le caractérisent.

Pour décrire l'évolution temporelle d'un état quantique du centre NV, il est possible d'utiliser deux temps caractéristiques, le temps de relaxation longitudinal T_1 et le temps de relaxation transversal ou temps de cohérence T_2^*. Le premier correspond au temps caractéristique de retour à un état d'équilibre après polarisation du centre NV dans l'état $|m_S = 0\rangle$. Le deuxième correspond au temps nécessaire pour perdre la cohérence, c'est-à-dire la disparition des termes non diagonaux de la matrice densité, d'un centre NV initialement placé dans une superposition quantique du type :

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m_S = 0\rangle + |m_S = +1\rangle).$$

Ce temps correspond donc à la relaxation de la superposition quantique vers un mélange statistique.

Ces deux temps de relaxation sont liés à l'environnement autour du spin électronique du centre NV. Nous pouvons extraire deux contributions majoritaires dites naturelles, c'est-à-dire intrinsèquement liées au diamant dans lequel est incorporé le centre NV : d'une part, le couplage du spin électronique avec les phonons dans le cristal de diamant et, d'autre part, l'interaction spin-spin avec les impuretés, soit dans la matrice de diamant, soit en surface si le centre NV se trouve à proximité de celle-ci. Par ailleurs, à la différence des contributions naturelles, il est possible d'impacter ces temps caractéristiques en plaçant à proximité du centre NV des éléments physiques produisant des champs variables. Ceci est à la base des techniques de magnétométrie NV pour des champs non statiques. Nous allons distinguer deux techniques différentes utilisant ces temps de relaxation.

Mesure par écho de spin

La première technique, appelée écho de spin (ou écho de Hahn [94]), se base sur le fait qu'une superposition quantique sous l'influence d'un champ magnétique va acquérir une phase lors d'une évolution libre. Nous présentons, sur la figure 1.9 - a, une séquence pulsée typique pour la détection d'un champ magnétique $B(t) = B_0 + B_{AC}\cos(\omega t)$. Après une initialisation dans

$|0\rangle$, le spin est placé dans une superposition à l'aide d'une impulsion micro-onde $\pi/2$. Le temps d'évolution libre fait acquérir une phase proportionnelle au champ B et au temps d'évolution libre, celui-ci étant choisi pour être la demi-période de l'oscillation du champ magnétique : $\varphi = \varphi_{B_0} + \varphi_{B_{AC}}$. L'impulsion π permet de changer le signe de la phase acquise dans la suite de la séquence. Nous distinguons alors ce qu'il se passe pour la partie statique de la partie oscillante du champ magnétique. La phase acquise pour le champ magnétique statique est alors $-\varphi_{B_0}$. Le champ oscillant lui, a changé de signe et la phase acquise est alors $+\varphi_{B_{AC}}$. Finalement, il ne reste que le déphasage produit par le champ AC, qui impacte alors la mesure de l'état de spin $|0\rangle$ après la dernière impulsion $\pi/2$. Le résultat de d'une expérience d'écho de Hahn est présentée figure 1.9 - b, où l'amplitude d'un champ AC est variée pour démontrer le principe d'utilisation de cette technique [17]. Étant donné que la phase acquise est dépendante de l'amplitude du champ magnétique oscillant, la population mesurée à la fin de la séquence est également liée à cette amplitude B_{AC}. Si la phase totale acquise pendant la séquence est égale à 2π, alors le système est dans l'état $|0\rangle$, la fluorescence étant alors maximale. On observe finalement une oscillation sinusoïdale de l'amplitude d'écho en fonction de l'amplitude du champ B_{AC}.

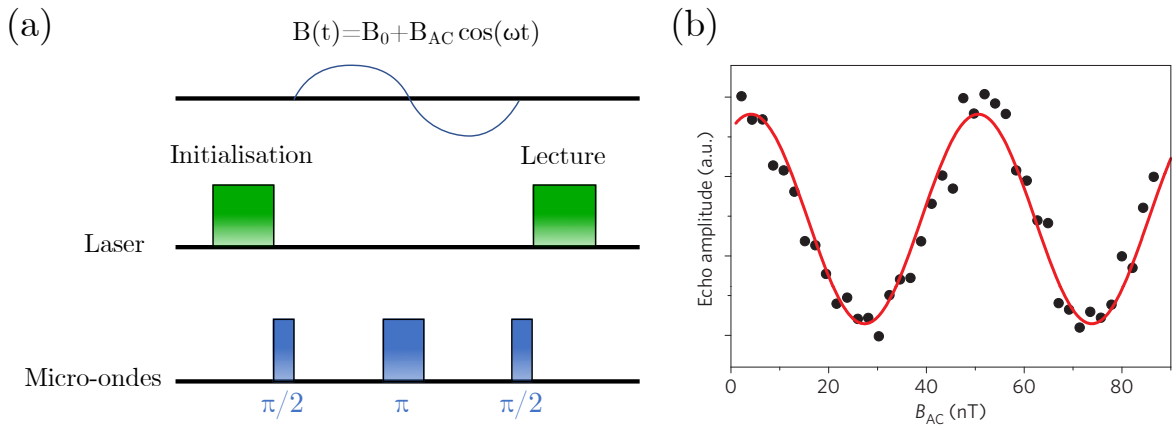

Figure 1.9 : (a) Séquence d'impulsions optiques et micro-ondes pour réaliser une expérience d'écho de Hahn afin de mesurer un champ magnétique oscillant. Le temps entre les pulses $\pi/2$ et le pulse π est choisi pour qu'il soit égal à la demi période du champ magnétique à mesurer. (b) Résultat de l'amplitude mesurée à la sortie d'une expérience de Hahn en fonction de l'amplitude du champ magnétique oscillant mesuré. Adapté de la référence [17].

Dans l'expérience précédente, il est possible de sonder des fréquences différentes en modifiant la durée d'évolution libre, entre les impulsions micro-ondes. Pour évaluer la gamme de fréquences accessibles, il faut comprendre les limitations sur les temps d'évolution minimal et maximal accessibles. Pour le temps minimal, nous sommes limités expérimentalement par le temps de montée des impulsions, de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes. Concernant le temps maximal, la durée de la séquence est limitée par le temps de cohérence T_2 du spin électronique du centre NV. Dans le diamant massif, celui-ci est de l'ordre de la milliseconde. Finalement, la

gamme spectrale accessible se situe entre quelques kHz et quelques dizaines de MHz.

Outre la détection de champ oscillant à une fréquence bien précise, il peut être utile de pouvoir détecter des sources de bruit (magnétique ou électrique). Dans ce cas, il est nécessaire de déterminer la densité spectrale de bruit de ces sources. Des séquences d'impulsions micro-ondes raffinées peuvent être utilisées pour sonder des parties différentes du spectre et améliorer la sensibilité de la technique [95,96], malgré une mise en place expérimentale plus contraignante. Comme dans le cas du paragraphe précédent, si les sources de déphasage intrinsèques au centre NV sont trop importantes, nous ne serons pas en mesure de détecter des champs magnétiques de faible amplitude [16,97]. Cette technique a notamment permis de détecter un spin électronique unique [98] ainsi que un petit ensemble de spins nucléaires dans le nitrure de bore hexagonal (h-BN) [99]. Notons que ces techniques permettent aussi de découpler le centre NV du bruit environnant et ainsi allonger son temps de cohérence. Cette approche permet alors d'utiliser le centre NV en tant que registre quantique [100,101].

Mesure de bruits magnétiques ou électriques par relaxométrie de spin

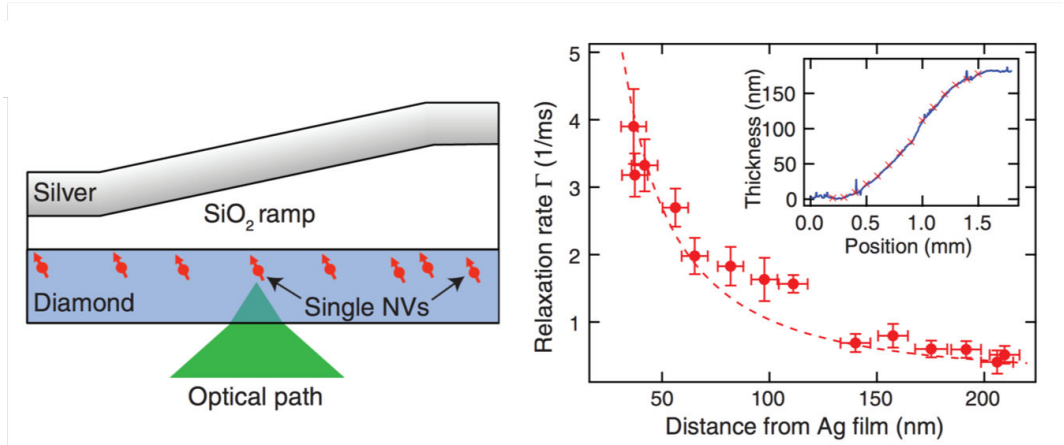

Figure 1.10 : Détection du bruit de Johnson dans un métal à l'aide de la mesure du T_1 de centres NV uniques. En créant une rampe du métal au dessus d'un diamant contenant les centres NV uniques, les auteurs conçoivent un gradient de distance entre chaque centre NV et la source de bruit. Plus la distance au métal et donc à la source de bruit est faible, plus le T_1 diminue, c'est-à-dire plus le taux de désexcitation $\Gamma = 1/T_1$ augmente. Figures extraites de la référence [102].

Comme nous l'avons vu, la gamme spectrale accessible par écho de spin est limitée. Afin de sonder d'autres parties du spectre, il est possible d'utiliser le temps de relaxation longitudinal du spin électronique du centre NV. Même si ce sujet sera traité en détail dans le chapitre 4, nous présenterons ici les éléments clés et quelques résultats utilisant cette technique. Le principe de la mesure, tout-optique, consiste à polariser le centre NV dans l'état $|0\rangle$ et le laisser relaxer vers un état thermique. Ce temps caractéristique est alors limité par les sources dominantes de relaxation, présentes dans l'environnement du centre NV, qui sont à résonance avec la fréquence

de transition $|0\rangle \rightarrow |\pm 1\rangle$. Il est possible de distinguer deux stratégies différentes.

Dans la première situation, il s'agit de sonder une source de bruit magnétique ou électrique à spectre large. Dans ce cas, une partie du bruit est à la fréquence de résonance du centre NV. Il s'agit alors seulement de rapprocher cette source de bruit du centre NV. Celle-ci devient la source dominante de relaxation et nous observons alors la diminution du T_1. En utilisant des centres NV proches de la surface d'un diamant massif, cela a notamment permis de détecter du bruit de Johnson dans un conducteur et permettant ainsi une meilleure compréhension des processus de transports d'électrons [102] (figure 1.10).

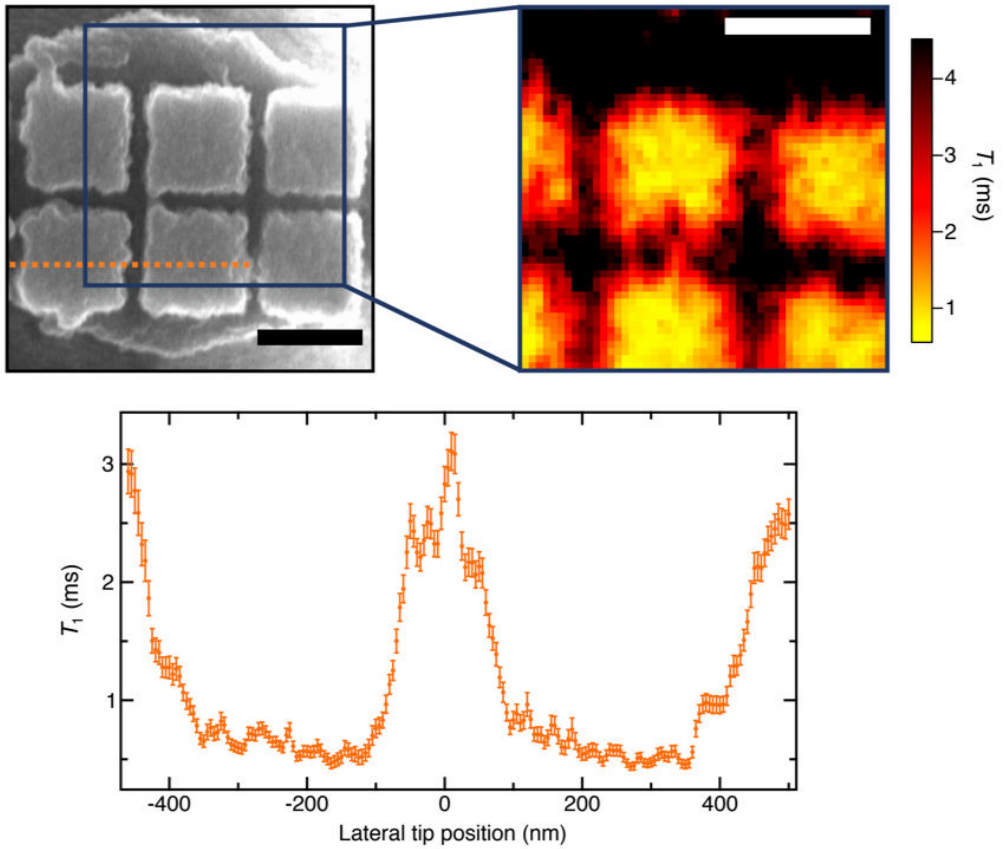

Figure 1.11 : Imagerie par mesure du T_1 de la conductivité dans des nanoplots d'aluminium déposés sur une pointe plateau. Les auteurs utilisent un centre unique placé au bout d'un nanopilier en diamant pour réaliser cette expérience. Cette disposition permet de cartographier le T_1 avec une excellente résolution spatiale. Figures extraites de la référence [103].

Dans une configuration différente, Ariyaratne *et al.* ont réalisé l'imagerie de la conductivité électrique dans un métal [103]. En effet, les auteurs ont utilisé un centre NV placé au bout d'un pilier en diamant afin de réaliser une cartographie à deux dimensions du T_1 du centre NV (figure 1.11) permettant, selon leur modèle, de remonter à la conductivité dans le métal.

Comme nous l'avons expliqué, le T_1 du centre NV est sensible aux sources de bruit à la fréquence de la transition $|0\rangle \rightarrow |\pm 1\rangle$, de l'ordre de 2,87 GHz. Pour sonder différentes parties du spectre, une stratégie consiste à utiliser l'effet Zeeman pour séparer les sous-niveaux du fondamental du centre NV. Ainsi, il est possible de modifier la fréquence sondée en appliquant un champ magnétique statiques extérieur. Par exemple, Wood *et al.* mettent à profit cette stratégie pour sonder le spectre de résonance des centres P1 dans le diamant (impuretés de ^{14}N) [104]. Suivant la même idée, Hall *et al.* utilisent des ensembles de centres NV pour reconstruire le spectre de ces défauts P1 [105]. À condition de garder un champ parfaitement parallèle à l'axe de quantification du centre NV, il est ainsi possible de sonder le spectre sur plusieurs GHz.

Plus généralement, la mesure du T_1 du centre NV a permis la détection de particules magnétiques [106–108], de résonances magnétiques [109,110] mais porte également des espoirs dans l'imagerie en milieu physiologique [111, 112]. Il est important de noter que, dans toutes ces applications, il est nécessaire de disposer d'un T_1 intrinsèque assez élevé pour être assez sensible. En effet, si le couplage avec les phonons ou les impuretés du diamant est trop important, les sources dominantes de la relaxation resteront liées à ces processus et il ne sera pas possible d'observer une modification du T_1 sous l'influence d'un environnement extérieur. Nous discuterons au chapitre 4 des temps caractéristiques pour le diamant massif et les nanodiamants, ainsi que des causes majeures de relaxation au sein de ceux-ci.

1.4.3 Microscopie à centre NV à basse température

Nous avons introduit les différentes techniques de magnétométrie basées sur les propriétés du centre NV dans le diamant. Comme nous l'avons évoqué précédemment, les enjeux actuels autour de l'imagerie magnétique comportent une part non négligeable nécessitant un dispositif d'imagerie à température cryogénique. Les nombreux acquis de la magnétométrie à centre NV à température ambiante, évoqués précédemment, en font un candidat idéal pour développer un dispositif d'imagerie à température cryogénique. Grâce notamment au fait que ses propriétés optiques sont très peu modifiées à basse température, il est possible de réutiliser toutes les techniques de magnétométrie mises en place à température ambiante, notamment dans une configuration de sonde magnétique. Il a notamment été possible de réaliser une combinaison de microscopie AFM et d'excitation optique du centre NV à température cryogénique [113].

Si le développement de systèmes de cartographie magnétique à centre NV est en plein essor, seuls quelques rares résultats ont été obtenus à basse température. Nous pouvons citer deux résultats de grand intérêt obtenus récemment. Publiés simultanément, ces travaux présentent pour la première fois l'imagerie quantitative de champ magnétique à température cryogénique à l'aide d'un microscope à centre NV en configuration de sonde magnétique.

Les travaux du groupe de Patrick Maletinsky à Bâle ont permis pour la première l'imagerie quantitative par microscopie à centre NV d'un vortex magnétique dans le supraconducteur

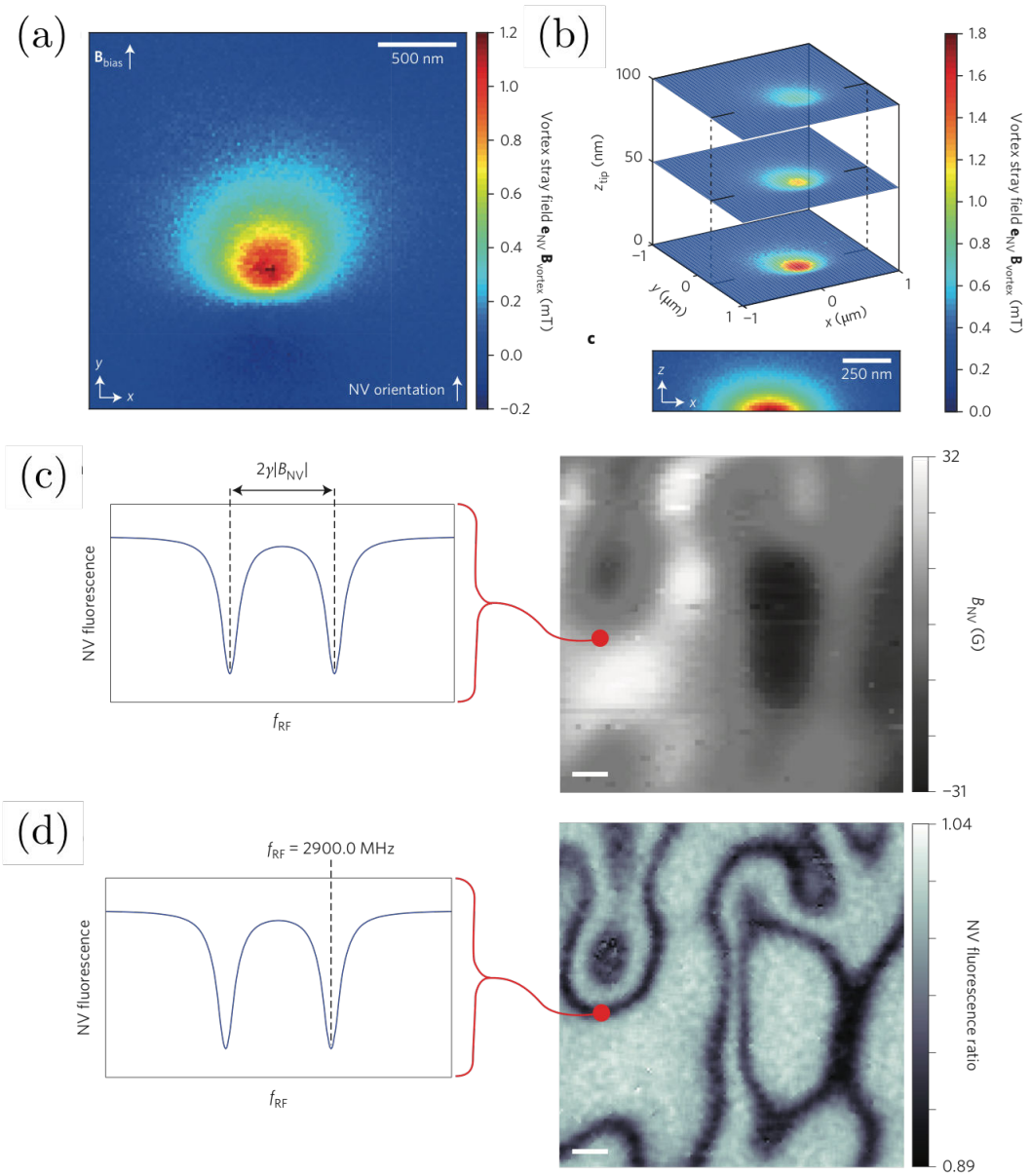

Figure 1.12 : (a) Imagerie quantitative d'un vortex magnétique dans le supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ à 4,2 K à l'aide d'un microscope à centre NV. (b) Mesure à différentes distances du champ magnétique projeté sur l'axe du centre NV, permettant une reconstruction trois dimensions du champ magnétique. (c) Imagerie quantitative de domaines magnétiques dans un disque dur à température cryogénique à l'aide d'un microscope à centre NV. (d) Imagerie iso-champ de la même zone. Cette technique d'imagerie permet d'identifier des structures d'aimantation beaucoup plus rapidement. Les figures (a) et (b) sont extraites de la référence [114]. Les figures (c) et (d) sont extraites de la référence [115].

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ à température cryogénique (4,2 Kelvins) [114]. Comme présenté figure 1.12 - a, les auteurs ont mesuré le champ magnétique produit par un vortex supraconducteur. Cette imagerie quantitative a été réalisée grâce un centre NV implanté à l'extrémité d'un nanopilier de diamant. Cette structure en diamant est placée sur le bras d'un diapason en quartz dans le but

de réaliser de la microscopie AFM. Cette configuration permet alors d'atteindre des distances entre le centre NV et les structures magnétiques de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Comme nous l'évoquerons au chapitre suivant, il est essentiel de minimiser cette distance de travail car elle correspond à la résolution spatiale avec laquelle il est possible de cartographier des structures magnétiques. Comme nous l'observons sur la figure 1.12 - b, Thiel *et al.* ont réalisé l'imagerie du champ à plusieurs distances, permettant la reconstruction à trois dimensions de la structure magnétique du vortex. Il est clair qu'à plus grande distance, les détails du champ magnétique produit sont moins visibles. Au sein du même groupe, ces travaux ont permis de remonter à la profondeur de pénétration de London dans le même supraconducteur [116].

Dans une configuration très similaire, Pelliccione *et al.*, à Santa Barbara, ont également réalisé la cartographie de champ magnétique à température cryogénique à l'aide d'un microscope à centre NV [115]. À l'instar des travaux de Thiel *et al.*, les auteurs ont utilisé une pointe en diamant présentant un centre unique au bout d'un pilier. Travaillant à 6 Kelvins, les auteurs ont en premier lieu cartographié le champ magnétique produit par un disque dur en utilisant deux techniques de magnétométrie, ceci pour réaliser une preuve de principe du fonctionnement d'un tel dispositif. La première technique correspond à la cartographie du champ projeté sur l'axe du centre NV (figure 1.12 - c) mais cette technique est chronophage. Les auteurs ont également réalisé l'imagerie iso-champ où les zones noires de l'image correspondent à une valeur spécifique du champ magnétique (figure 1.12 - d). Cette technique est beaucoup plus rapide, permettant d'imager de façon semi-quantitative les structures de champ. Les auteurs ont également réalisé l'imagerie iso-champ de vortex magnétiques dans le supraconducteur $BaFe_2(As_{0.7}P_{0.3})_2$. Nous présenterons en détail ces techniques d'imagerie magnétique basées sur une sonde NV au prochain chapitre, au sein du paragraphe 2.5.

Ces deux premiers résultats de cartographie de champs magnétiques à l'aide d'une sonde à centre NV à température cryogénique démontrent le potentiel de cette technique d'imagerie quantitative afin d'explorer de nouveaux phénomènes en matière condensée à l'aide d'un dispositif de mesure de champ magnétique sensible et local.

1.5 Conclusion

Le magnétisme porte de nombreux enjeux actuels, notamment en terme de traitement des données (processeurs et mémoires), étant donné la demande croissance dans ces systèmes. Il existe de très nombreuses études sur des matériaux très variés. L'étude approfondie de tels matériaux demande donc des dispositifs d'imagerie divers. Dans le cadre de l'étude de parois de domaines magnétiques notamment, il est nécessaire de cartographier les structures de champ avec une très grande résolution spatiale pour pouvoir remonter à l'évolution de l'aimantation dans le matériau, nous donnant ainsi les clés pour apporter un éclairage sur les interactions

mises en jeu à l'échelle nanométrique. Comme nous l'avons vu, la communauté dispose de différents systèmes d'imagerie, avec chacun leurs avantages et leur défauts. Pour comprendre le magnétisme à l'échelle nanométrique, il est cependant important d'avoir à disposition un système de cartographie magnétique non perturbative présentant une résolution spatiale inférieure à la centaine de nanomètres. Le microscope à balayage à centre NV s'est, ces dernières années, imposé comme un bon candidat pour répondre à de tels enjeux à température ambiante. Comme nous l'avons souligné, des thématiques intéressantes nécessitent l'imagerie à température cryogénique. Malgré quelques résultats extrêmement encourageants dans ce sens qui démontrent la faisabilité d'un tel dispositif, la communauté a besoin de systèmes de microscopie NV à balayage pour répondre aux questions soulevées dans le cadre du magnétisme. C'est pourquoi nous allons présenter, dans les chapitres suivants, le travail qui a été au cœur des enjeux de cette thèse, à savoir le développement d'un microscope NV à balayage à basse température, ainsi que les résultats obtenus à l'aide de ce système.

Chapitre 2

Développement du système expérimental

Sommaire

2.1 Introduction **44**

2.2 Description du dispositif expérimental à température cryogénique . **44**

2.2.1 Principe expérimental du magnétomètre à centre NV 44

2.2.2 Détection optique des centres NV à température cryogénique 45

2.3 Fonctionnalisation d'une pointe AFM en un détecteur de champ magnétique **51**

2.3.1 Par un nanodiamant 51

2.3.2 Par une pointe en diamant 54

2.4 Caractérisation de la sonde magnétique **57**

2.4.1 Manipulation du spin électronique 57

2.4.2 Performances de la sonde magnétique 58

2.4.3 Mesure de l'orientation 61

2.5 Différentes techniques d'imagerie magnétique **63**

2.5.1 Imagerie quantitative du champ magnétique 63

2.5.2 Imagerie de contours iso-champ 64

2.5.3 Imagerie dans le régime des champs forts 66

2.6 Conclusion **68**

2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu, le développement d'un magnétomètre à centre NV pour l'étude d'échantillons magnétiques à température cryogénique est nécessaire pour répondre à certaines problématiques imposées par les échantillons d'étude. Nous allons donc, dans ce chapitre, détailler le développement d'un tel système. Dans un premier temps, nous présenterons le principe général d'un dispositif de microscopie magnétique à sonde. Nous détaillerons ensuite le principe de la détection optique confocale de la luminescence du centre NV. Nous poursuivrons l'étude en présentant la fonctionnalisation d'une pointe AFM à l'aide d'un centre NV permettant la réalisation de cartographies magnétiques. Enfin, nous évoquerons les différentes modalités d'imagerie magnétique avec le magnétomètre ainsi développé.

2.2 Description du dispositif expérimental à température cryogénique

2.2.1 Principe expérimental du magnétomètre à centre NV

Afin de pouvoir utiliser le centre NV comme capteur magnétique, il est nécessaire de l'intégrer dans un dispositif expérimental complet. Nous allons donc décrire le dispositif comme présenté sur la figure 2.1. Son principe repose sur un concept initialement proposé par Chernobrod et Berman en 2005 [117], puis étendu au cas du centre NV [97, 118], avant une première démonstration expérimentale en 2008 par l'équipe de J. Wrachtrup à l'université de Stuttgart [17].

Ce dispositif vise à intégrer l'élément de mesure du champ magnétique (le centre NV) à un dispositif de balayage (généralement un microscope AFM) permettant ainsi de maintenir une distance nanométrique entre la sonde magnétique et l'échantillon d'intérêt. En balayant le centre NV, point à point, au dessus de l'échantillon, il est alors possible de réaliser une mesure magnétique, *via* la résonance de spin du centre NV, en tout point de l'échantillon, et ainsi reconstruire une carte à deux dimensions du champ magnétique de fuite.

Le très faible volume de sonde du centre NV (< 1 nm), associé à la précision de positionnement de l'AFM permet ainsi d'obtenir des résolutions spatiales extrêmement bonnes, ce qui, ajouté à la bonne sensibilité magnétique et à l'aspect quantitatif et non perturbatif des mesures par magnétométrie NV, rendent cette approche unique pour l'étude du magnétisme aux échelles nanométriques.

Comme nous en discuterons plus en détail dans la suite, notons aussi que, lorsque nous nous intéressons au champ de fuite généré par des structures nanomagnétiques, la taille de la sonde n'est pas le seul paramètre important pour la résolution spatiale. En effet, la réduction de la distance entre la sonde et les sources de champs est cruciale, et c'est d'ailleurs bien souvent cette

distance qui limite en pratique la résolution spatiale de la magnétométrie à centre NV [119].

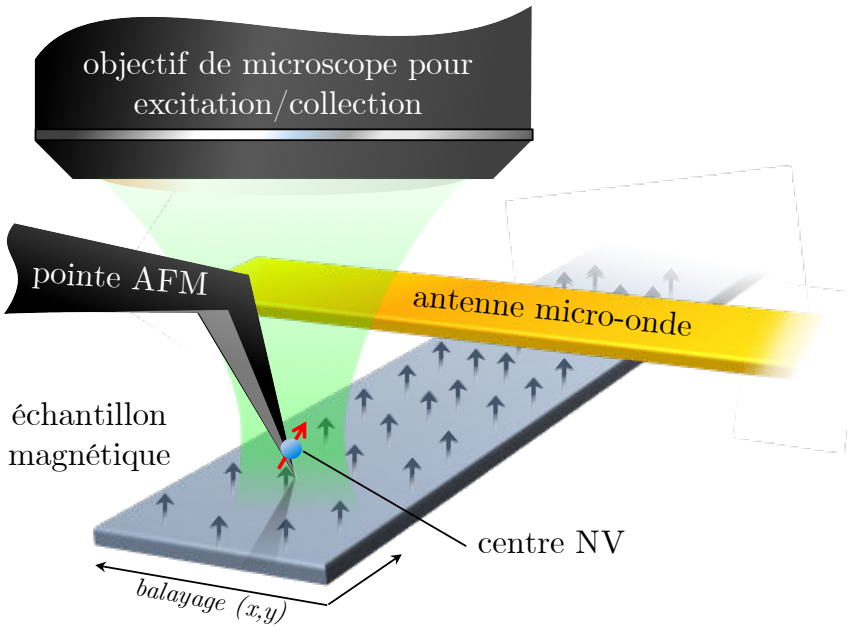

Figure 2.1 : Schéma de principe du magnétomètre à balayage, fondé sur la réponse magnétique d'un centre coloré NV du diamant. Le centre NV unique est placé à l'extrémité d'une pointe AFM qui peut être déplacée de façon contrôlée pour imager les structures magnétiques d'un échantillon d'intérêt. Un système de microscopie confocale permet d'exciter le centre NV et collecter sa luminescence. L'antenne micro-onde permet la manipulation du spin électronique et ainsi la détection des champs magnétiques, le tout permettant de réaliser des cartographies complètes d'échantillons magnétiques.

Le système présenté ici, qui allie un dispositif optique d'excitation et de collection de la luminescence du centre NV à un dispositif AFM, a été développé par la compagnie Attocube (Munich, Allemagne). Il a déjà été mis en œuvre à température ambiante au sein de l'équipe au cours des thèses précédentes [74,120] puis exploité pendant la thèse T. Hingant pour apporter de nombreux résultats dans le cadre du nanomagnétisme [39]. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous présenterons les principes de la mise en place de cette expérience. Celle-ci, globalement similaire à celles réalisées précédemment à température ambiante, doit intégrer des contraintes expérimentales fortes dues au travail à température cryogénique. Ces contraintes sont au cœur des objectifs de mon travail de thèse. Nous détaillerons ainsi les différents éléments du développement expérimental de ce système dans les paragraphes suivants.

2.2.2 Détection optique des centres NV à température cryogénique

La détection de la luminescence du centre NV repose sur l'utilisation d'un système de microscopie confocale, afin d'optimiser le signal collecté et réduire les temps d'expérimentation. Nous allons donc discuter du développement d'un tel système ainsi que des enjeux liés à la nécessité de travailler à température cryogénique.

Microscopie confocale

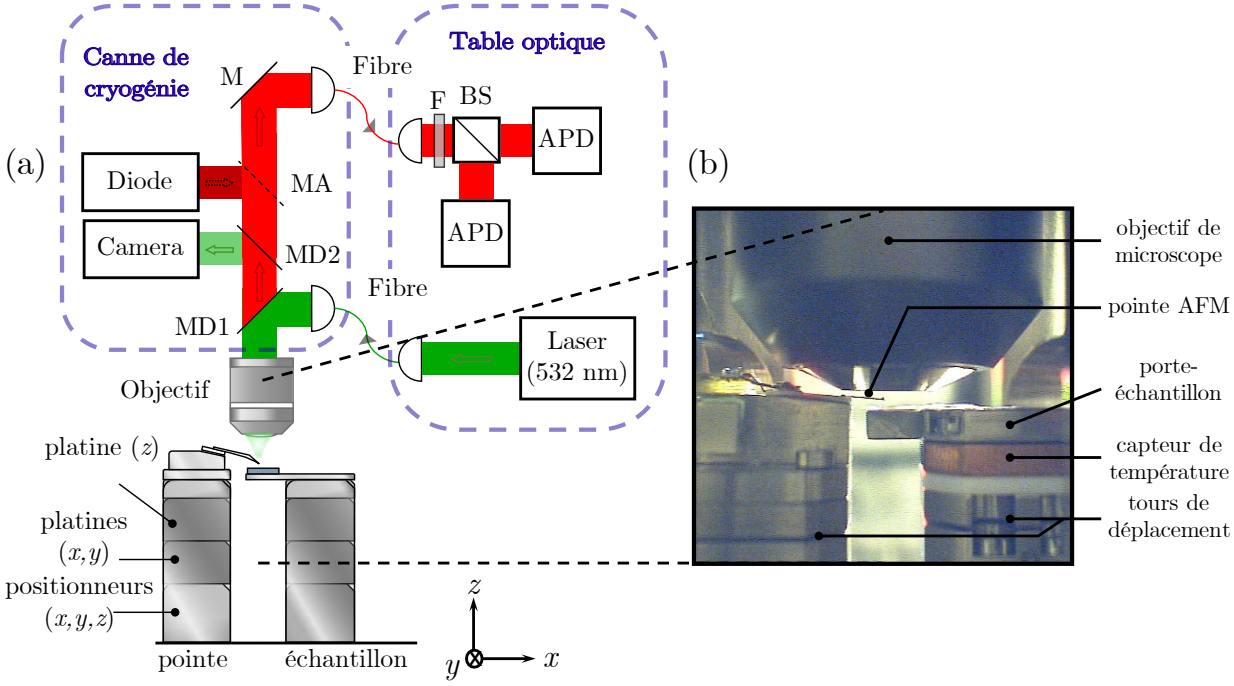

Figure 2.2 : (a) Schéma du dispositif expérimental. Un laser YAG doublé en fréquence, de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm, permet l'excitation du centre NV. Le faisceau est réfléchi par un miroir dichroïque (MD1) puis focalisé par un objectif de microscope sur le centre NV. La photoluminescence suit le même chemin, est transmise par les miroirs dichroïques (MD1 et MD2) et est envoyée dans une fibre optique. Un filtrage (F) permet de sélectionner en longueur d'onde la luminescence du centre NV. Un dispositif comportant deux photodiodes à avalanche (APD) et une lame séparatrice (BS) permet à la fois de collecter la luminescence tout en réalisant un interféromètre de Hanbury Brown et Twiss. Le deuxième miroir dichroïque (MD2) permet de récupérer une partie de la réflexion du faisceau laser sur l'échantillon pour réaliser l'imagerie en champ large de l'objet d'intérêt en l'envoyant sur une caméra. Un miroir amovible (MA) peut être placé sur le chemin optique pour envoyer un faisceau rouge *via* une diode afin d'éclairer une plus grande partie du champ focal. L'utilisation de la caméra permet ainsi de réaliser l'imagerie champ large d'un échantillon ou d'une pointe. La mise en forme du faisceau prend place sur une table optique. Comme nous le verrons dans la suite, les contraintes du travail à température cryogénique imposent de séparer le microscope confocal par des fibres afin de le placer au dessus du cryostat. (b) Photographie de la partie comprenant l'objectif de microscope, la pointe AFM, l'échantillon et leurs tours piézoélectriques de déplacement.

Pour réaliser l'excitation du centre NV et la collection de sa photoluminescence, il est nécessaire de disposer d'un dispositif adapté. Nous avons donc développé un système de microscopie confocale afin d'optimiser le rapport signal à bruit de la détection, présenté figure 2.2. Un laser YAG doublé en fréquence, de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm (GEM 532, Laser Quantum), placé sur une table optique, est envoyé dans une fibre optique à maintien de polarisation qui permet de rejoindre la canne de cryogénie puis focalisé à travers un objectif de microscope à grande

ouverture numérique. Plusieurs objectifs de microscope ont été étudiés pour optimiser le rapport signal à bruit, étude que nous présenterons dans le paragraphe suivant. La photoluminescence des centres NV est ensuite collectée par le même objectif puis séparée du faisceau pompe par un filtre dichroïque (Semrock). Un passage par un second filtre dichroïque identique permet d'améliorer légèrement le filtrage mais cela a aussi pour but d'envoyer une partie du faisceau réfléchi sur une caméra (Thorlabs). Ceci permet d'imager l'échantillon et la pointe en champ large et ainsi repérer les structures éventuelles de l'échantillon (pistes et plots magnétiques, antenne micro-onde,...) pour se positionner plus aisément. L'imagerie champ large est possible de deux façons. Il est possible de défocaliser le faisceau vert. Cependant, nous disposons aussi d'une diode rouge (Thorlabs) qui, à l'aide d'un miroir amovible, permet d'éclairer le champ focal de façon homogène. Le faisceau de collection est ensuite focalisé dans une fibre dont le point d'entrée servira de trou confocal, ceci permet un filtrage spatial adapté pour obtenir le meilleur rapport signal à bruit. À la sortie de la fibre, sur la table optique, les photons sont filtrés spectralement par un filtre passe-bande à 697nm $\pm$ 37,5 nm (Semrock) et enfin collectés sur deux photodiodes à avalanche (Excelitas). Ce montage constitue un interféromètre de Hanbury Brown et Twiss, permettant l'identification d'objets quantiques uniques, et ainsi s'assurer, le cas échéant, que nous travaillons bien avec des centres NV uniques [121]. Notons que les dispositifs optiques nécessaires à la mise en forme du laser ainsi que les photodiodes à avalanche pour la détection sont placées sur la table optique. Cependant, les contraintes inhérentes à la cryogénie imposent de placer une partie du microscope confocal sur une canne de cryogénie, elle-même placée au dessus du cryostat. Nous discuterons des contraintes liées au travail au sein d'un cryostat dans le paragraphe suivant.

Afin de déplacer la pointe AFM et l'échantillon par rapport à l'objectif de microscope, nous disposons de deux systèmes de déplacement, l'un pour la pointe et l'autre pour l'échantillon. Nous les appellerons tour de déplacement dans la suite. Comme présenté sur la figure 2.2, une tour est composée d'un étage de trois positionneurs piézoélectriques fonctionnant en mode "*slip-stick*" [122], permettant un déplacement grossier avec un portée de 3 mm dans les trois directions de l'espace. La tour est aussi composée de trois platines de translation piézoélectriques permettant un positionnement fin de la pointe et de l'échantillon ($<$ 1 nm). À température ambiante, les directions X et Y ont une étendue de 30 μm pour réaliser des images optiques et AFM. La direction Z, correspondant à l'axe optique de notre système, a une portée de 4,3 μm.

Système expérimental à basse température

Lors de la présentation du système d'imagerie, nous n'avons pas discuté d'un enjeu majeur de l'expérience développée dans le cadre de ce travail. En effet, l'imagerie de systèmes magnétiques présentant des températures de Curie inférieures à la température ambiante nous oblige à placer l'échantillon dans un cryostat. Dans ce paragraphe, nous allons donc présenter l'adaptation de

l'expérience et tous les enjeux expérimentaux inhérents au travail en environnement cryogénique.

Placer l'échantillon à basse température implique nécessairement la manipulation du centre NV à froid. Comme nous en avons discuté dans le chapitre 1, la physique du centre NV reste globalement identique jusqu'à des températures de quelques kelvins [123]. Cela nécessite également que les deux tours piézoélectriques de déplacement soit placées à basse température. Le dispositif proposé par la société Attocube permet de les faire fonctionner. Cependant, les tensions nécessaires pour induire un déplacement des cales piézoélectriques sont beaucoup plus importantes et la portée des platines piézoélectriques de translation est réduite. Nous pouvons alors déplacer la pointe et l'échantillon sur des distances (X,Y,Z) de ($15 \times 15 \times 2$ μm^3). Le déplacement des positionneurs reste sensiblement identique.

Objectif	Olympus	Attocube	Partec
Nom complet	Olympus MPLFLN100x	LT-APO/VISIR/0.82	non disponible
Ouverture numérique	0,9	0,82	0,82
Distance de travail	1 mm	0,65 mm	entre 0,2 et 0,4 mm
Résistance à froid	Non testée (casse probable)	oui	oui

Table 2.1 : Tableau présentant les différentes caractéristiques comparées des trois objectifs envisagés pour l'expérience de magnétométrie à basse température.

L'autre problème lié aux températures cryogéniques concerne l'objectif de microscope. En effet, les nombreuses expériences de magnétométrie NV à température ambiante au laboratoire ont été réalisées à l'aide d'un objectif présentant de bonnes performances (O.N.= 0,9, Olympus x100). Il est effectivement toujours possible d'utiliser celui-ci dans notre cas pour des expériences à température ambiante. Cependant, comme présenté précédemment, l'objectif doit nécessairement être proche des objets qu'on souhaite imager, ceci afin de disposer d'une ouverture numérique la plus élevée possible. Dans ces conditions, nous maximisons le nombre de photons collectés, diminuant ainsi le temps d'expérience et augmentant le rapport signal à bruit. Cependant, les objectifs commerciaux standards, tel que l'objectif Olympus, ne résistent pas à basse température, à cause de la présence de colles et de matériaux peu résistants aux contraintes mécaniques induites par le froid. Il est donc nécessaire d'utiliser un objectif adapté à ces conditions. Nous avons pour cela réalisé des comparaisons. Nous avons comparé trois objectifs différents (Olympus, Attocube, Partec) présentés dans le tableau 2.1.

Les deux derniers objectifs sont intéressants puisqu'ils sont capables de supporter un grand nombre de passages à température cryogénique sans perdre en performance, l'objectif Partec présentant d'autre part un prix très avantageux. Nous avons réalisé des courbes de saturation sur

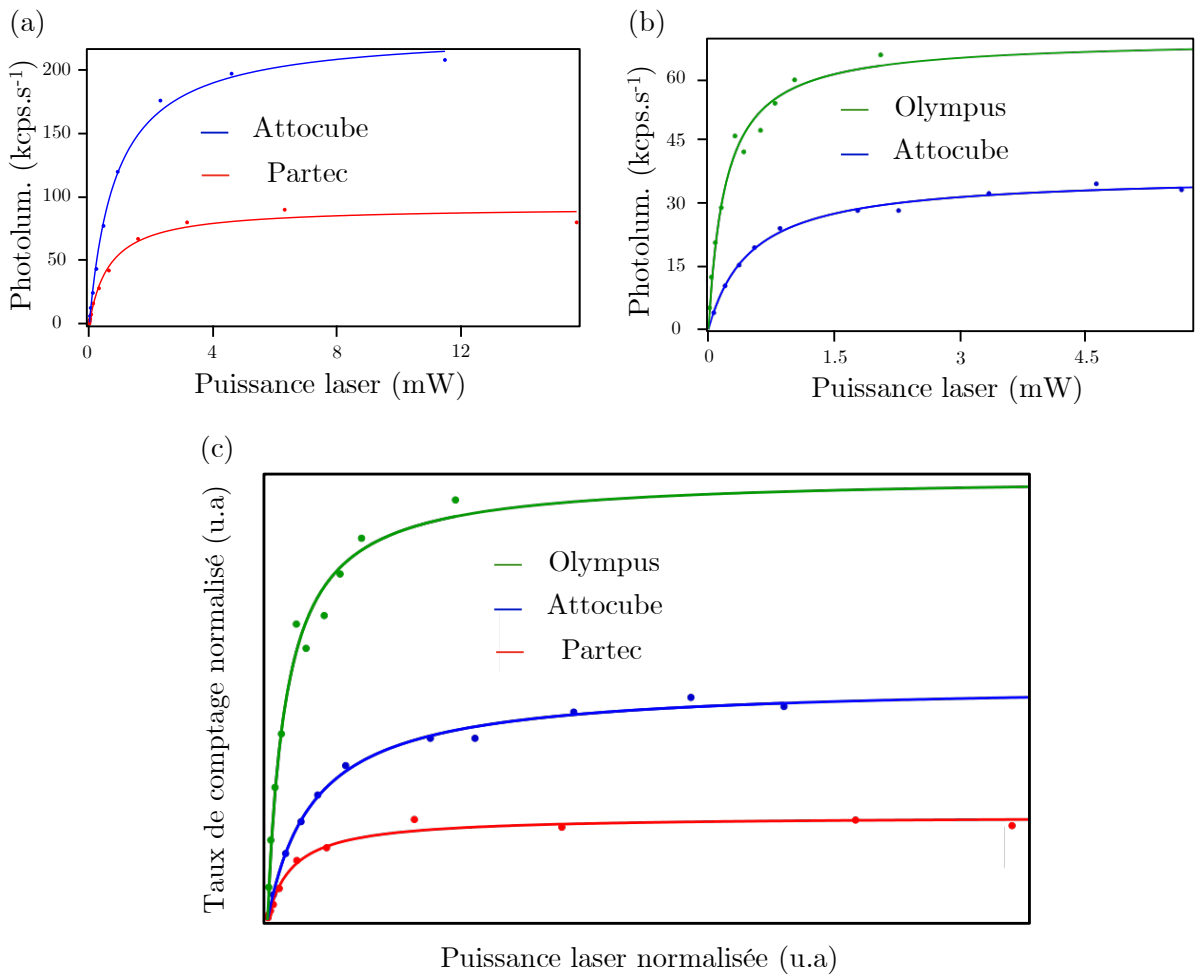

Figure 2.3 : (a) Courbe de saturation pour un nanodiamant contenant plusieurs centres NV. L'ajustement par une courbe typique de saturation donne, respectivement pour les objectifs Attocube et Partec, une puissance optique de saturation de 870 μW et 650 μW. Les nombres de coups à saturation sont respectivement de 230 kcps.s^{-1} et 92 kcps.s^{-1}. Il faut noter que ces valeurs ne sont caractéristiques qu'en comparaison puisqu'on ne connaît pas le nombre exact de centres NV contenu dans le nanodiamant étudié. (b) L'ajustement par une courbe typique de saturation donne, respectivement pour les objectifs Olympus et Attocube, une puissance optique de saturation de 202 μW et 494 μW. Les nombres de coups à saturation sont respectivement de 70 kcps.s^{-1} et 37 kcps.s^{-1}. (c) En normalisant les courbes précédentes, nous obtenons une comparaison des performances des trois objectifs. Par rapport à l'objectif Olympus, les performances de l'objectif Attocube sont diminuées d'un facteur 2, celles de l'objectif Partec d'un facteur 5 en terme de taux de comptage.

des centres NV dans le but de comparer les différents objectifs sur les mêmes objets. Les résultats présentés figure 2.3 montrent que les performances de l'objectif Attocube sont effectivement meilleures que celles de l'objectif Partec, justifiant ainsi son utilisation dans le cadre du travail présenté dans ce manuscrit. Cependant, nous observons que le nombre de photons collectés au maximum diminue d'un facteur deux environ par rapport à un objectif standard d'ouverture

numérique 0,9. Par ailleurs, l'objectif Attocube dispose d'une distance de travail réduite par rapport à l'objectif Olympus. Ces deux contraintes seront déterminantes pour la réalisation des expériences d'imagerie magnétiques car elles imposent des temps d'acquisitions beaucoup plus grands et des rapports signal à bruit bien moins bons qu'à température ambiante.

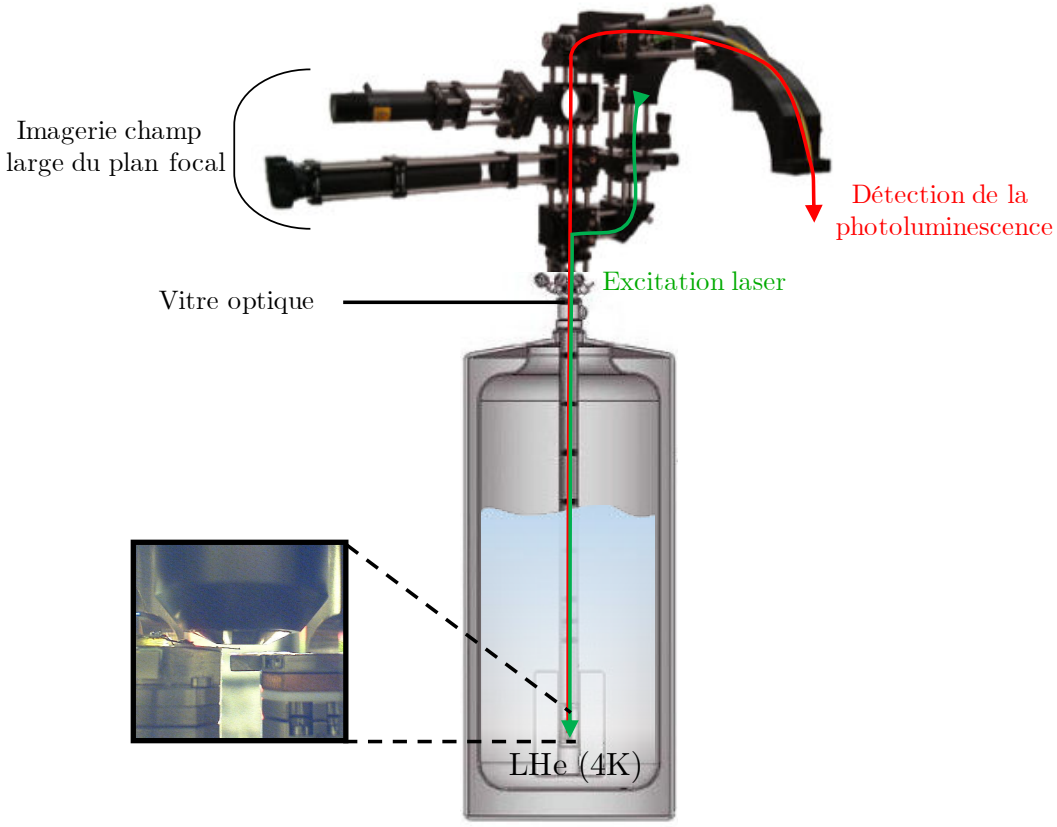

Figure 2.4 : Représentation globale du système. Une tour, dans laquelle sont insérés l'objectif, l'échantillon et la pointe (*cf* photo encadrée), est placée dans une chambre à vide fermée par une vitre optique. La chambre à vide est positionnée au fond du cryostat rempli d'hélium liquide ce qui permet d'atteindre environ 4,2 kelvins. Nous présentons une photographie de la tour optique amovible placée au dessus du cryostat. Le schéma optique plus détaillé est disponible sur la figure 2.2. Seuls les chemins optiques du laser d'excitation (vert) et de la photoluminescence (rouge) sont représentés ici.

Pour optimiser la quantité de photons collectés en ayant une ouverture numérique élevée, l'objectif de microscope doit obligatoirement être placé à basse température car il possède alors une distance de travail assez courte (de l'ordre du millimètres). Cependant, ce n'est pas le cas pour le reste des optiques nécessaires à la mise en place d'un système de microscopie confocale. Dans cette perspective, l'objectif de microscope ainsi que les tours de déplacement sur lesquelles reposent l'échantillon et la pointe sont intégrés à une canne d'environ un mètre de long ne comportant aucun autre dispositif optique et terminée par une fenêtre (figure 2.4). Cette canne peut ainsi être placée dans une chambre à vide qui est ensuite pompée pour atteindre

des vides de l'ordre de 10^{-4} mbar. Environ 50 mbar d'hélium gazeux sont ensuite introduits dans la chambre afin de disposer d'un gaz d'échange et refroidir l'échantillon efficacement. La chambre est ensuite insérée lentement dans le cryostat. Celui-ci consiste en un bain d'hélium liquide permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 4 kelvins. Le système dispose d'un capteur de température ainsi que d'une résistance chauffante permettant d'atteindre, au niveau de l'échantillon, des températures de l'ordre de 100 kelvins.

Le faisceau de luminescence collimaté issu de l'objectif traverse la vitre et est alors disponible pour réaliser la microscopie. Dans ce but, nous plaçons les systèmes optiques décrits dans la figure 2.2 dans un système de cages (Thorlabs), comme présenté sur la figure 2.4. Cet ensemble est posé au dessus de la fenêtre afin d'envoyer le laser d'excitation et de récupérer la photoluminescence. L'intérêt de ce système est de pouvoir le détacher et le déplacer temporairement. En effet, lors des phases de mise à froid de l'expérience, il est nécessaire de manipuler la tour afin de la placer dans la chambre à vide puis ensuite dans le cryostat. Ces déplacements ne sont pas envisageables avec un système non amovible. Comme nous l'avons précisé lors de la description du dispositif expérimental, des fibres optiques permettent de relier ce système au reste des équipements placés sur une table optique, à la fois pour l'excitation laser mais aussi pour la détection par les photodiodes à avalanche.

2.3 Fonctionnalisation d'une pointe AFM en un détecteur de champ magnétique

Le développement du système expérimental repose sur l'utilisation d'une pointe AFM fonctionnalisée par un centre NV unique. Afin de disposer d'une pointe fonctionnalisée, plusieurs options sont envisageables. Nous présenterons dans cette section les deux techniques utilisées pour les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, à savoir la fonctionnalisation d'une pointe AFM commerciale par un nanodiamant ainsi que l'utilisation d'une pointe dont l'extrémité, en diamant, contient déjà un centre NV unique. Ces deux techniques utilisent chacune un mode AFM différent dont nous détaillerons les grands principes.

2.3.1 Par un nanodiamant

Pour réaliser la fonctionnalisation par un nanodiamant, nous utilisons des pointes AFM de type "*Akiyama*", fournies par la compagnie Attocube. Elles permettent de travailler dans un volume expérimental restreint [124]. Comme présenté sur la figure 2.5 - a, les pointes Akiyama sont composées d'un diapason en quartz, terminé par une pointe en silicium, fixée sur les deux bras du diapason. L'excitation de celui-ci par un transducteur piézoélectrique (à des fréquences entre 40 et 50 kHz) permet d'exciter le mode transverse anti-symétrique des deux bras du diapason. Ceci induit un mouvement de haut en bas de la pointe reliée aux deux bras du diapason

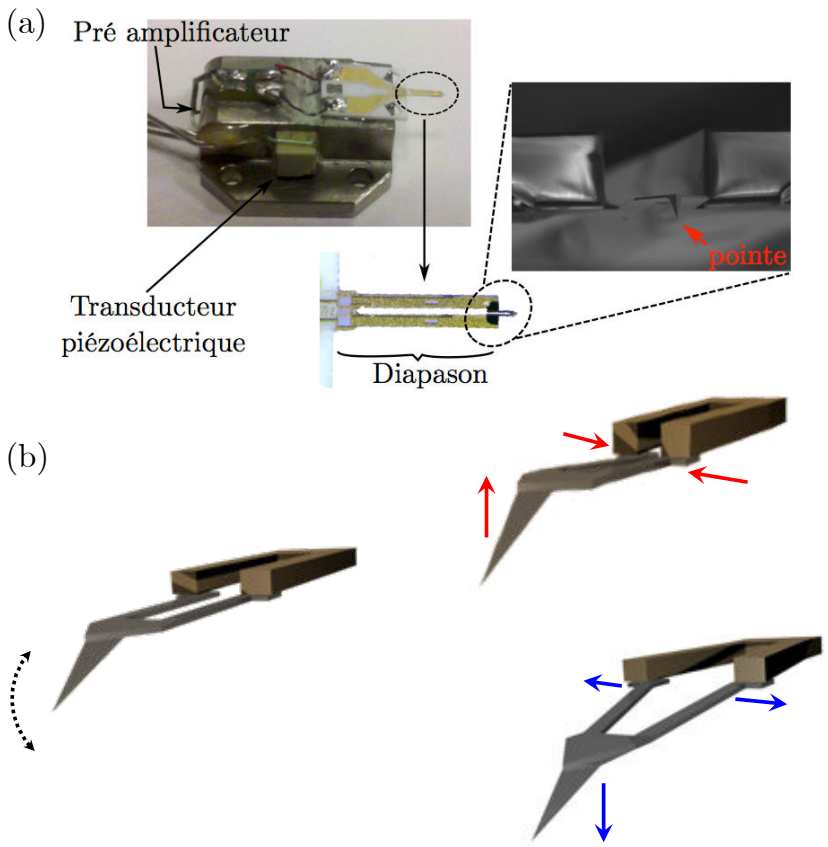

Figure 2.5 : (a) La pointe AFM est collée sur son support qui dispose d'un transducteur piézoélectrique permettant l'excitation de la pointe à sa fréquence de résonance. Le support permet aussi de récupérer le signal provenant de la pointe qui est ensuite amplifié pour pouvoir réaliser la rétroaction. (b) Schéma de principe d'une pointe Akiyama. L'oscillation horizontale du diapason est transformée, grâce à une pointe flexible, en oscillation verticale (images adaptées de la thèse de L. Rondin [74]).

(figure 2.5 - b). Il est donc possible de travailler en mode contact intermittent (*tapping* en anglais), permettant ainsi d'approcher l'échantillon à des distances de l'ordre du nanomètre [125]. L'excitation par le piézoélectrique permet de générer un courant dans le diapason qui est proportionnel à son amplitude d'excitation. Celui-ci est ensuite amplifié par un amplificateur bas-bruit. Ce dispositif permet de récupérer une tension proportionnelle à l'amplitude des oscillations du diapason. La mise en place d'une boucle de rétroaction permet ensuite d'asservir la distance entre l'échantillon et la pointe AFM et donc d'accéder à la topographie de l'échantillon avec une résolution nanométrique.

Pour réaliser un capteur magnétique, une première approche est d'attacher un nanodiamant au bout d'une pointe AFM commerciale. Pour cela, nous utilisons une méthode inspirée de celle initialement développée par l'équipe de Serge Huant à Grenoble [39, 74, 120, 126]. Elle permet d'obtenir, de façon certaine, une pointe présentant un centre unique à son extrémité. Les nanodiamants utilisés proviennent de poudres commerciales de diamant de la taille souhaitée.

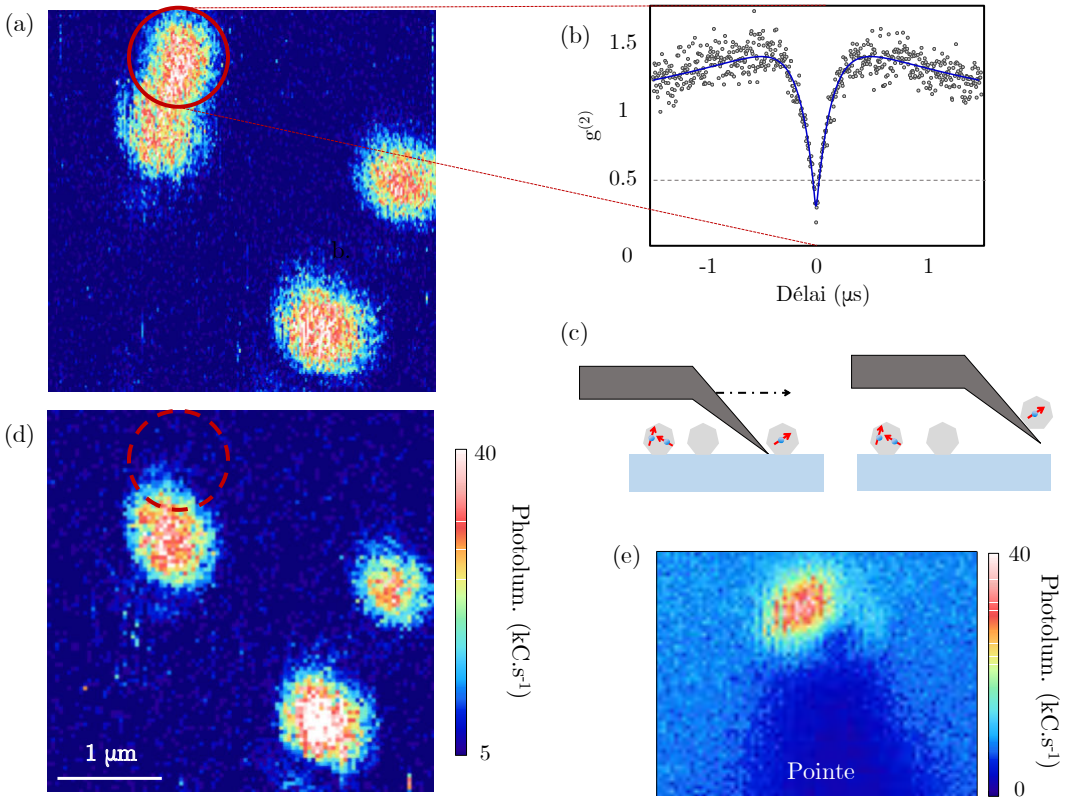

Figure 2.6 : (a) Une image confocale de nanodiamants sur une lame de quartz est réalisée. (b) Un nanodiamant contenant un centre NV unique est identifié à l'aide d'une mesure d'interférométrie de Hanbury Brown et Twiss. $g^2(0) < 0{,}5$ indique un émetteur unique. (c) La pointe AFM, alignée avec l'optique, est ensuite balayée au niveau du nanodiamant d'intérêt. L'accrochage, dû aux forces d'interaction de faible portée, se fait spontanément. (d) En réalisant l'imagerie confocale de la même zone, nous nous apercevons de la disparition du nanodiamant ciblé. (e) Il est possible de vérifier la présence de celui-ci au bout de la pointe en imageant celle-ci. La pointe est alors fonctionnalisée.

Fortement dopés en azote, ils sont ensuite irradiés avec des électrons ou des protons pour créer des lacunes. Un recuit à haute température crée des centres NV en permettant le déplacement des lacunes dans le cristal. Un nettoyage à l'acide et une oxydation à l'air permettent d'éviter la présence de graphite en surface des nanodiamants et d'obtenir à l'issue de ce processus des centres NV dans l'état de charge NV^-, les seuls bien adaptés aux expériences de magnétométrie [127]. Au cours de ma thèse, nous avons travaillé avec des nanodiamants d'environ 50 nm. Il s'agit en effet d'obtenir un compromis. D'une part, un nanodiamant trop petit augmente les chances d'avoir un centre NV proche de la surface de celui-ci et donc de perturber le comportement du centre NV par des transferts de charges avec la surface. D'autre part, un trop grand nanodiamant augmente les chances d'obtenir un centre NV loin du bout de la pointe. Un tel cas de figure nous empêche alors d'obtenir des résolutions spatiales élevées comme nous l'expliquerons au paragraphe 2.4.2.

Pour avoir accès aux nanodiamants, nous les déposons sur une lame de quartz par dépôt centrifuge. À l'issue de cette étape, nous plaçons la lame dans notre microscope ce qui nous permet d'observer des nanodiamants monodispersés, contenant chacun en moyenne un seul centre NV comme présenté sur la figure 2.6 - a. Il ne nous reste plus qu'à repérer un nanodiamant contenant un centre unique, identifiable à l'aide d'une expérience d'auto-corrélation (figure 2.6 - b), qui présente des caractéristiques satisfaisantes (notamment en termes de taux d'émission et de contraste de résonance magnétique). Pour cette étape, il est nécessaire d'aligner le dispositif optique avec le dispositif AFM, en faisant correspondre les deux images. Un balayage de la pointe en mode contact sur l'échantillon de nanodiamants permet l'accrochage spontané sur la pointe (figure 2.6 - c). Il suffit enfin de vérifier la présence du nanodiamant sur la pointe en réalisant une imagerie confocale de l'échantillon qui ne présente plus la luminescence du nanodiamant concerné (figure 2.6 - d) et de la pointe comme présenté figure 2.6 - e.

2.3.2 Par une pointe en diamant

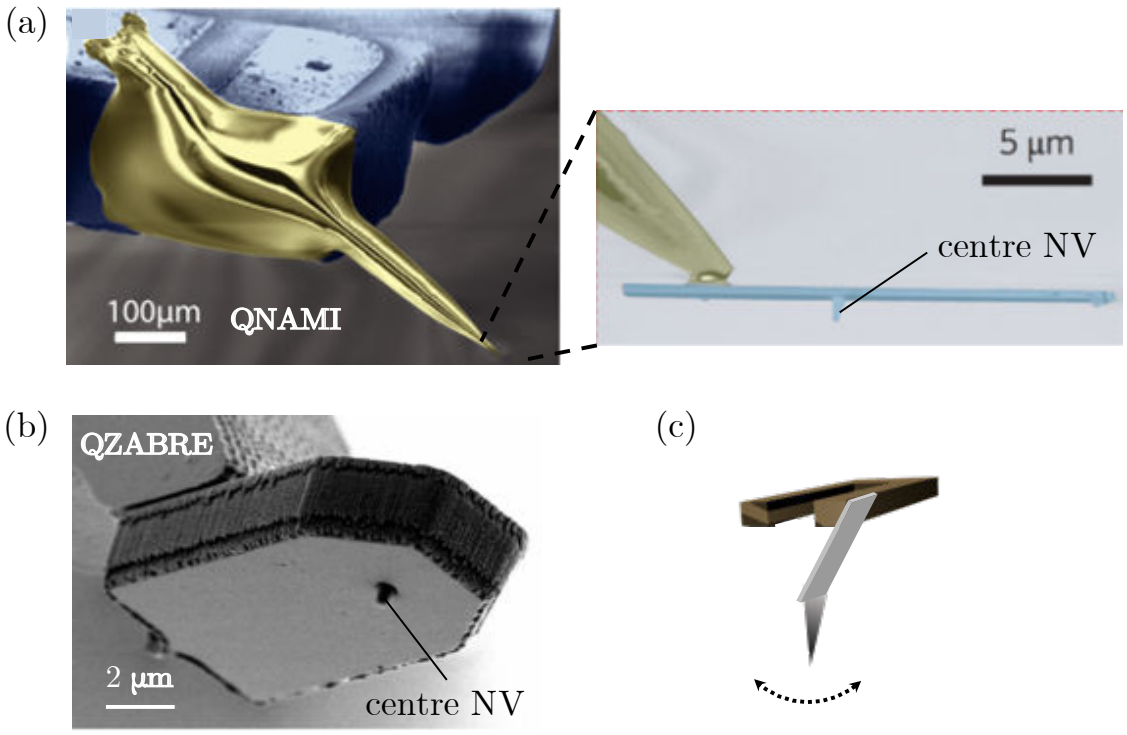

Figure 2.7 : (a) Images de microscopie électronique en fausses couleurs extraite de la référence [128] présentant une pointe en diamant Qnami [129] collée à son support. La pointe est collée sur un seul montant du diapason. Le centre NV est situé au bout du pilier en diamant. (b) Imagerie de microscopie électronique présentant une pointe QZabre [130]. Le centre NV est également situé au bout du pilier en diamant. (c) Schéma présentant le principe du fonctionnement en mode *shear force*. À la différence du mode contact intermittent, la pointe oscille parallèlement à l'échantillon.

Une autre façon d'obtenir une pointe fonctionnalisée en un détecteur de champ magnétique à centre NV consiste à coller au diapason d'une pointe AFM, un bras en silicium terminé par une pointe taillée directement dans le diamant et contenant un centre NV unique. Cette méthode, notamment développée ces dernières années par les équipes de P. Maletinsky à Bâle (Qnami) [129] (figure 2.7 - a) et de C. Degen à Zurich (QZabre) [130] (figure 2.7 - b), consiste à implanter des centres NV uniques dans du diamant massif pour ensuite réaliser une gravure autour de ces centres NV afin de réaliser des piliers en diamant. Il suffit enfin de coller ce pilier à un levier en silicium, lui-même fixé à un diapason pour obtenir une pointe fonctionnelle [128]. Au contraire des pointes *Akiyama* utilisées pour le collage de nanodiamants, les pointes AFM utilisées ici fonctionnent en mode de force de cisaillement ou *shear force* en anglais. Dans ce mode d'utilisation, la pointe est fixée sur un seul des bras du diapason et oscille de façon parallèle à la surface (figure 2.7 - c). L'excitation du diapason est toujours réalisée électriquement mais les fréquences de résonances sont alors de l'ordre de 30 kHz.

Cette méthode présente un intérêt en terme de résolution spatiale. En effet, l'implantation contrôlée du centre NV permet d'obtenir des hauteurs de vol inférieures à 50 nm [1] [129, 130]. Cette méthode nous permet d'atteindre des résolutions spatiales inégalées, comme nous l'expliquerons dans la section 2.4.2.

Une imagerie confocale réalisée sur de telles pointes est présentée sur les figures 2.8 - a et b. Une courbe de saturation typique est présentée 2.8 - c. Nous pouvons voir que les taux de comptage typiques sur notre expérience sont beaucoup plus élevés que pour les nanodiamants. En effet, la structure du diamant sous forme de pilier permet un guidage de la lumière comme schématisé sur la figure 2.8 - d. Le diagramme d'émission est ainsi modifié et augmente fortement le nombre de photons collectés par l'objectif de microscope, de l'ordre d'un facteur 10 par rapport aux nanodiamants [131]. Cette caractéristique des pointes en diamant facilite les expériences, notamment en terme de temps d'acquisition et de rapport signal à bruit.

Les nanodiamants fonctionnalisés ou les pointes en diamant présentent certains avantages et inconvénients inhérents à chaque technique. Nous avons utilisé les deux options au cours de mon travail de thèse. Dans ce cadre, il est intéressant d'effectuer une comparaison des pointes en diamant avec les pointes fonctionnalisées par un nanodiamant. Effectivement, l'intérêt des pointes fonctionnalisées avec des nanodiamants reposait, dans un premier temps, sur la simplicité de mise en œuvre de la technique expérimentale pour accrocher ceux-ci sur la pointe. Par ailleurs, au début de ma thèse, aucune pointe en diamant n'était commercialisée par les deux entreprises qui en proposent actuellement. Cependant, le passage aux pointes en diamant amène des avantages non négligeables, principalement au niveau du taux de comptage, permettant ainsi d'obtenir un rapport signal à bruit bien meilleur que dans le cas des nanodiamants. D'autre

1. Notons qu'une trop grande proximité du centre NV avec la surface du matériau peut parfois perturber la dynamique du centre NV.

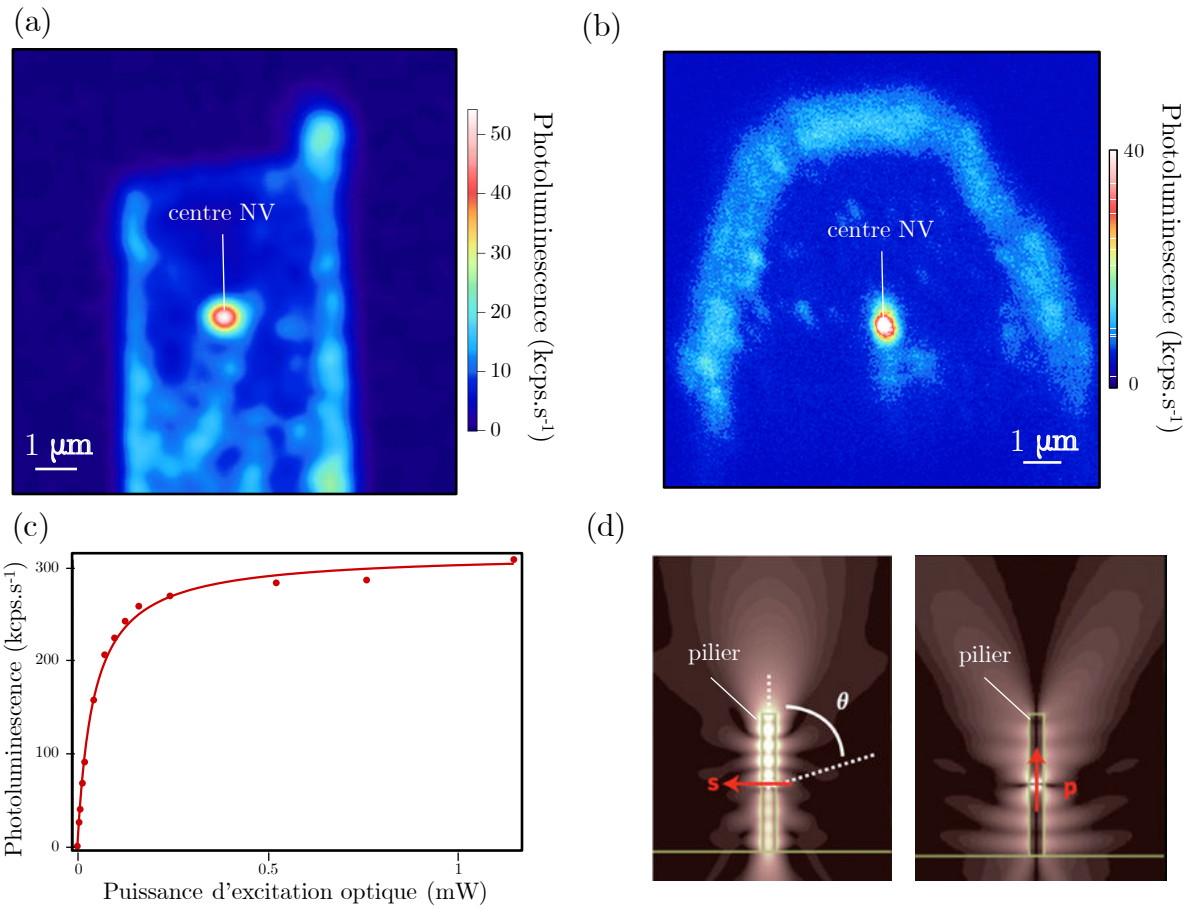

Figure 2.8 : (a) Imagerie confocale d'une pointe Qnami. Le centre NV dans le pilier est situé au milieu de l'image. (b) Imagerie confocale d'une pointe QZabre. Le centre NV dans le pilier est situé au milieu de l'image. (c) Courbe de saturation typique pour une pointe Qnami, réalisée avec un objectif Olympus (O.N. = 0.9) (d) Simulation du champ moyen rayonné par le centre NV, modélisé par un dipôle, dans un pilier en diamant. Les pointes en diamant permettent le guidage de la lumière et ainsi d'augmenter le taux de photons collectés en modifiant le diagramme d'émission permettant ainsi d'envoyer plus de photons dans la zone de collection de l'objectif de microscope. s et p représentent ici la polarisation du dipôle et θ correspond à l'angle de collection, lié à l'ouverture numérique de l'objectif. Adapté de la référence [131].

part, l'accrochage des nanodiamants n'est pas définitif. Il peut arriver que le nanodiamant tombe sans qu'il soit possible de le réaccrocher, notamment lors d'expériences en environnement cryogénique. Bien que présentant certaines contraintes, notamment à cause de performances AFM dégradées et un investissement financier plus grand que pour les nanodiamants, les pointes en diamant facilitent les expériences, en particulier concernant le temps d'acquisition et le rapport signal à bruit. Tout ceci est résumé le tableau 2.2.

Caractéristique	Pointe en diamant	Pointe fonctionnalisée par un nanodiamant
Taux de collection (Objectif Olympus, O.N. = 0,9)	Typ. 500 kcps/s	Typ. 50 kcps/s
Contraste ODMR	Entre 10 et 20 %	Entre 15 et 25 %
Performances AFM	Moyennes	Bonnes (pointes commerciales)
Investissement financier	Fort	Léger
Résistance	Bonne	Très variable
Choix de l'orientation	Difficile et limité	Accessible

Table 2.2 : Tableau présentant les différentes caractéristiques comparées d'une pointe en diamant avec une pointe commerciale fonctionnalisée par un nanodiamant contenant un centre unique.

2.4 Caractérisation de la sonde magnétique

2.4.1 Manipulation du spin électronique

Comme nous l'avons vu précédemment, la manipulation du spin électronique du centre NV est nécessaire pour réaliser des expériences de magnétométrie. Afin de pouvoir réaliser les transitions micro-ondes entre les sous-états du niveau fondamental du centre NV, nous disposons une antenne à proximité du centre NV (jusqu'à 30 μm environ). Celle-ci peut être en or, directement lithographiée sur l'échantillon. Il nous est également possible de poser un fil de cuivre de 20 μm de diamètre à l'endroit souhaité sur l'échantillon puis soudé à ses extrémités. Afin de caractériser notre dispositif, nous réalisons alors une expérience d'ODMR en balayant les fréquences micro-ondes autour de la valeur de référence de 2,87 GHz. Dans le cas de cette mesure, le centre NV est excité par une polarisation linéaire de la micro-onde, dont la direction n'est pas maîtrisée et dont l'efficacité dépend donc de l'orientation du centre NV. Comme détaillé dans le chapitre 1, la transition entre deux sous-niveaux du niveau fondamental du spin électronique du centre NV induit une baisse de la luminescence et donc permet d'identifier les deux résonances de spin.

Le résultat de cette mesure, présenté figure 2.9, est ajusté par deux fonctions gaussiennes centrées en f_- et f_+. Ceci permet d'extraire les grandeurs intrinsèques du centre NV, à savoir le paramètre de séparation en champ nul $D = (f_- + f_+)/2$ et le paramètre de contrainte $E = (f_- - f_+)/2$.

L'imagerie magnétique repose sur l'utilisation de cette mesure lorsque le centre NV est soumis au champ magnétique produit par l'échantillon d'intérêt. Dans ce cas, comme présenté

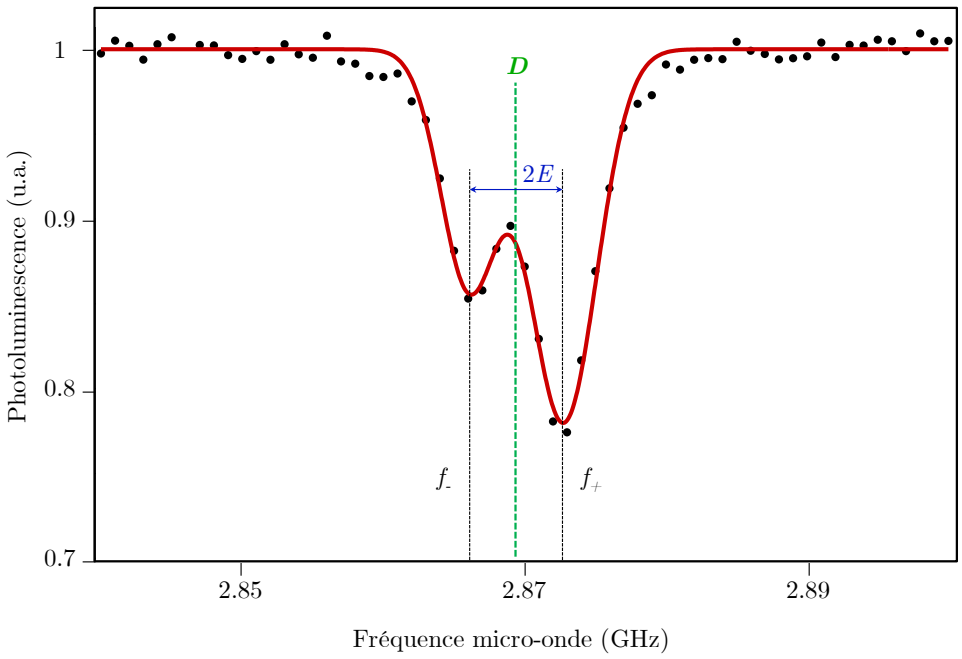

Figure 2.9 : Expérience d'ODMR à champ nul sur un centre unique présentant des paramètres $D = 2869 \pm 2$ MHz et $E = 66 \pm 2$ MHz du spin électronique, déduits à partir de f_- et f_+ avec $D = (f_- + f_+)/2$ et $E = (f_- - f_+)/2$.

dans le chapitre 1, le mesure de l'écart entre les deux raies du spectre d'ODMR permet de remonter, *via* un facteur de proportionnalité, à la composante du champ magnétique sur l'axe de quantification du centre NV.

2.4.2 Performances de la sonde magnétique

Sensibilité de la mesure

La mesure du champ magnétique repose sur l'utilisation d'une mesure d'ODMR. Comme présenté dans le chapitre 1, la sensibilité sur la mesure du champ magnétique, c'est-à-dire la variation minimum de champ détectable en un temps d'acquisition donné, peut s'écrire [83] :

$$\eta \simeq \frac{h}{g_{NV}\mu_B}\frac{\Delta f_r}{C\sqrt{R}},$$

où h est la constante de Planck, g_{NV} le facteur de Landé du centre NV, μ_B le magnéton de Bohr, Δf_r la largeur de la raie d'ODMR, C le contraste de la raie et R le niveau de photoluminescence.

Dans le cadre de ce travail, il est intéressant de se pencher sur les différences associées à l'utilisation de nanodiamants vis-à-vis de l'utilisation de pointes en diamant. Concernant le contraste ODMR, correspondant à la différence de luminescence entre les états $|0\rangle$ et $|\pm 1\rangle$, les différences sont légères, les nanodiamants ayant parfois des contrastes très élevés (au-delà de 25 %) contrairement aux pointes en diamant que nous avons utilisées jusqu'ici, qui ne dépassent

pas 20%. Cependant, les pointes en diamant présentent un avantage vis-à-vis de leur taux de comptage ainsi qu'au niveau de leur temps de cohérence (et donc en terme de largeur de raie ODMR). En effet, comme présenté dans le paragraphe 2.3, le taux de collection pour les pointes en diamant est nettement augmenté par rapport aux nanodiamants, grâce à la modification du diagramme d'émission due à l'intégration du centre NV au sein d'un pilier en diamant. Par ailleurs, la limite intrinsèque pour la largeur de raie est imposée par le temps de cohérence T_2^* du centre NV. Celui-ci est nettement plus court dans les nanodiamants [132, 133] que dans le diamant massif [96,134] utilisé pour fabriquer les pointes en diamant. Cependant, les expériences de magnétométrie à haute résolution spatiale nécessitent un centre NV proche de la surface du diamant. Malheureusement, ceci a pour impact de rapprocher le centre NV des impuretés de surface du diamant et donc de réduire drastiquement le T_2^*. Cependant, celui-ci reste en moyenne supérieur d'un facteur 10 environ à ceux évalués pour les nanodiamants [128].

Caractéristiques typiques	Pointes en diamant	Nanodiamants
E	quelques centaines de kHz	jusqu'à quelques dizaines de MHz
ΔD autour de 2.87 GHz	Très faibles	jusqu'à quelques dizaines de MHz
T_2^*	quelques dizaines de μs [128]	quelques μs
Contraste ODMR	Entre 10 et 20 %	Entre 15 et 25 %
Taux de collection à saturation (Olympus O.N. = 0.9)	Typ. 500 kcps.s^{-1}	Typ. 50 kcps.s^{-1}
Sensibilité (μT/$\sqrt{Hz}$)	Typ. 0.3 μT.Hz$^{-1/2}$	Typ. 10 μT.Hz$^{-1/2}$

Table 2.3 : Tableau comparant les caractéristiques des pointes en diamant avec les pointes fonctionnalisées par un nanodiamant, dans l'optique de réaliser des expériences de magnétométrie

D'autre part, les deux paramètres D et E présentent des caractéristiques différentes entre les nanodiamants et les pointes en diamant. En effet, dans le cas des pointes en diamants, ces deux paramètres sont assez similaires entre des centres NV dans deux pointes distinctes. Pour des centres NV placés dans des diamants massifs synthétisés par la méthode CVD, E est en général assez faible, de l'ordre de 100 kHz et D autour de 2,87 GHz. Ces paramètres sont similaires pour les pointes en diamant. Pour les nanodiamants, ces deux paramètres sont bien plus variables. En effet, à cause des contraintes mécaniques dans le nanodiamant, E peut atteindre plusieurs dizaines de MHz et D peut également varier de quelques dizaines de MHz autour de 2.87 GHz. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1, la fréquence de résonance pour les raies $|-1\rangle$

et $|+1\rangle$ du spectre s'écrit, sans champ magnétique transverse $B_\perp$:

$$f_\pm(B_{NV}) = D \pm \sqrt{E^2 + \left(\frac{g_{NV}\mu_B}{h} B_{NV}\right)^2}.$$

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, on s'aperçoit ainsi que le système est peu sensible aux variations de champ dans le régime $B_{NV} < \frac{hE}{g_{NV}\mu_B} = B_{min}$. Pour les pointes en diamant, cela reste faible au vu de la valeur de E. Dans le cas des nanodiamants, cela implique par contre que la sonde est insensible aux petits champs. Typiquement, pour un centre NV avec $E \simeq 10$ MHz, l'étude de champs inférieurs à $B_{min} \simeq 0.2$ mT devient compliquée. Il est donc nécessaire de trouver une solution dans ces cas-là, soit en choisissant un centre NV avec un E assez faible, soit en rajoutant un champ de biais afin de s'affranchir de cette zone d'influence du paramètre E. Les différences entre les pointes en diamant et les nanodiamants sont résumées dans le tableau 2.3.

Résolution spatiale

Au paragraphe 2.3, nous avons étudié les différentes méthodes permettant d'obtenir un centre NV au bout d'une pointe AFM. Cela dit, toutes ces méthodes ne permettent pas d'obtenir un centre NV directement au contact de l'échantillon mais plutôt à plusieurs dizaines de nanomètres de l'échantillon. Cette caractéristique inévitable du système impose une résolution spatiale sur les structures magnétiques égale à la hauteur de vol, c'est-à-dire la distance entre le centre NV et l'échantillon, comme présenté sur la figure 2.10.

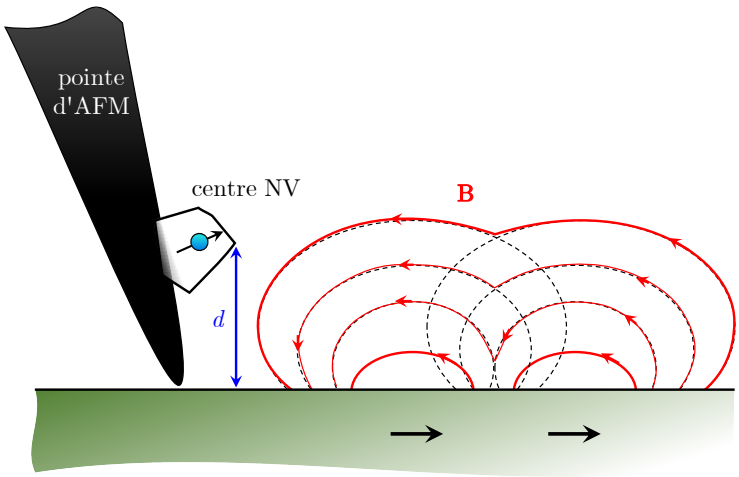

Figure 2.10 : Le centre NV, en tant que magnétomètre, présente une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre en terme de champ magnétique. Cependant, il ne pourra pas, dans le cadre de notre dispositif, résoudre spatialement des structures d'aimantation séparées par une distance inférieure à d, la distance du centre NV à l'échantillon. Schéma adapté de la thèse de T. Hingant [39].

En effet, le centre NV est sensible au champ magnétique sur un volume de l'ordre de l'ex-

tension spatiale de la fonction d'onde électronique du défaut ($\sim$ 1 nm). Cela donne donc une résolution spatiale en champ magnétique de l'ordre du nanomètre. Cependant, nous nous intéressons ici aux structures qui produisent ces champs magnétiques, c'est-à-dire l'aimantation du matériau d'étude. Ainsi, si l'on s'intéresse au pouvoir séparateur (pouvoir de séparation de deux objets d'aimantation différents) de notre système expérimental, la résolution spatiale devient de l'ordre de la hauteur de vol. Lors d'expériences utilisant des nanodiamants, nous avions des hauteurs de vol comprises entre 50 et 150 nm. Les nanodiamants ayant un diamètre de 50 nm en moyenne, la hauteur de vol d'une centaine de nanomètres observée généralement indique que les nanodiamants ne sont pas attachés parfaitement au bout de la pointe. Une amélioration de la résolution spatiale nécessiterait, dans ce cas là, de travailler sur la procédure de fonctionnalisation de la pointe. D'autre part, il est possible d'améliorer la distance à l'échantillon en utilisant des pointes en diamant massif. En effet, il est possible d'implanter dans celles-ci un centre NV unique à moins de dix nanomètres de la surface, augmentant par ce biais la résolution spatiale de notre instrument.

Notons cependant que même avec un choix d'implantation proche de la surface, la distribution des distances du centre NV à l'échantillon reste supérieure à ce qui est attendu, même si la moyenne est bien en dessous de ce qui est observé avec les nanodiamants.

La hauteur de vol étant une caractéristique essentielle du dispositif d'imagerie, il est important d'y avoir accès. Lors de sa thèse, T. Hingant [39,135] a pu développer une méthode de mesure de la hauteur de vol. Cette méthode, basée sur la mesure du champ produit par un bord de piste magnétique, sera mise en œuvre et détaillée dans le cadre de l'étude d'échantillons magnétiques, présentée dans le chapitre 3. En effet, elle permet également de mesurer localement l'aimantation à saturation de matériaux magnétiques.

2.4.3 Mesure de l'orientation

Une autre caractéristique essentielle de notre dispositif est l'orientation du centre NV par rapport aux axes de notre système de balayage AFM. En effet, le champ magnétique mesuré par l'écart entre les deux raies ODMR est proportionnel au champ projeté sur l'axe du centre NV. La connaissance de celui-ci nous permet alors de connaître exactement une composante du champ magnétique.

Pour cette mesure, nous utilisons des aimants supraconducteurs contenus dans l'enceinte du cryostat. Ces aimants, disposés selon les trois axes (X,Y,Z), peuvent atteindre des champs de 0,5 Tesla. La mesure part du principe que le décalage Zeeman entre les deux niveaux $|m_s = -1\rangle$ et $|m_s = +1\rangle$ est proportionnel au champ magnétique projeté sur l'axe du centre NV. En envoyant un champ magnétique de norme identique mais d'orientation variable, l'écart Zeeman va donc varier selon l'angle entre le champ et l'axe du centre NV. Dans les faits, nous faisons varier l'angle ϕ_B de 0° à 90°. Nous suivons alors la position d'une des deux fréquences, par exemple

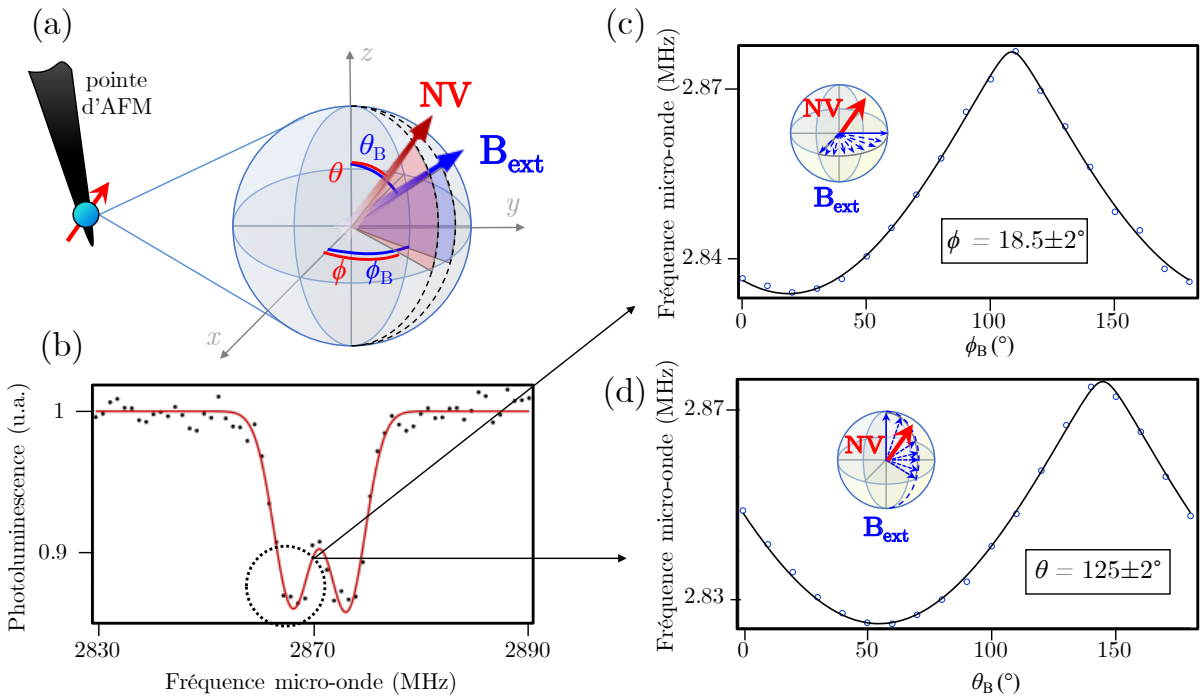

Figure 2.11 : (a) Représentation schématique de l'axe du champ magnétique vis-à-vis de l'axe du centre NV. Le champ va être balayé selon θ_B et ϕ_B représenté sur la figure. (b) Expérience typique d'ODMR sur le centre unique utilisée pour les mesures d'orientation. (c) Position de la fréquence f_- (entourée dans le spectre de la figure (b)) en faisant tourner le champ externe de norme constante $B = 2$ mT dans le plan $\theta_B = 90°$ entre $\phi_B = 0°$ et $\phi_B = 90°$. (d) Après s'être placé en ϕ_B tel que $f_-(\phi_B)$ soit minimale dans [0°,90°], nous faisons tourner le champ magnétique entre $\theta_B = 90°$ et $\theta_B = 0°$ en gardant sa norme constante et égale à 2 mT. Les deux courbes de (c) et (d) sont ensuite ajustées simultanément, permettant de déterminer θ et ϕ avec une incertitude de ±2°, provenant majoritairement de l'incertitude sur l'alignement des trois axes des bobines avec les axes de l'AFM. Les valeurs affichées ont été converties dans le référentiel de l'échantillon par rapport à celui des bobines.

f_+, ce qui nous permet d'obtenir la courbe présentée figure 2.11 - c. À l'issue de cette mesure, on se place en ϕ_B tel que f_+ est maximale et nous faisons varier θ_B de 0° à 90° pour obtenir la courbe présentée figure 2.11 - d. L'ajustement simultané des deux courbes obtenues, réalisé en diagonalisant l'Hamiltonien du niveau fondamental du spin électronique du centre NV, permet l'accès au couple $(\theta,\phi) \in [0,\pi[^2$ dans le référentiel des bobines avec une incertitude de ±2°. Il faut noter que ces valeurs, obtenues dans le référentiel des bobines, doivent être converties dans le référentiel de l'échantillon. En effet, les calculs du champ produit par les structures magnétiques sont effectués dans le référentiel de l'échantillon. Les angles d'intérêt sont donc ceux de l'axe de quantification du centre NV relatifs à l'échantillon. Par ailleurs, la chambre à vide étant libre de tourner à l'intérieur du cryostat et donc vis-à-vis des bobines supraconductrices installées à l'intérieur de celui-ci, une source d'incertitude supplémentaire sur les valeurs obtenues provient de la détermination de l'axe des bobines par rapport aux axes de l'AFM. Pour θ, il n'y a *a*

priori pas de modification par rotation de la chambre dans le cryostat, l'axe Z et l'axe de rotation étant confondus. Cependant, il existe une incertitude sur ϕ que nous estimons $\pm 10°$. Nous verrons dans le chapitre suivant que cette source supplémentaire d'incertitude, bien que gênante pour caractériser la sonde magnétique, peut être contournée à l'aide d'une procédure d'ajustement des données. Nous travaillons par ailleurs sur un dispositif permettant de réduire cette incertitude.

2.5 Différentes techniques d'imagerie magnétique

Disposant à présent d'une sonde fonctionnelle, nous sommes capables de réaliser l'imagerie de structures magnétiques à température cryogénique. Afin de réaliser l'imagerie, plusieurs approches sont envisageables. Nous les présenterons dans les sections ci-dessous.

2.5.1 Imagerie quantitative du champ magnétique

Comme nous l'avons présenté précédemment, le centre NV permet, par effet Zeeman, de mesurer le champ projeté sur son axe de quantification, en réalisant la spectroscopie de son niveau fondamental. Afin de réaliser des cartographies de champ magnétique, une première technique naïve est de réaliser le spectre de résonance complet en chaque point et de mesurer l'écart entre les deux raies du spectre. Cependant, réaliser le spectre complet pour chaque pixel d'une image est très chronophage. Il est néanmoins possible de raccourcir les temps d'expérience.

D'une part, dans la limite des champs faibles (jusqu'à quelques mT), les spectres d'ODMR sont symétriques. Dans ce contexte, il suffit alors de ne suivre qu'une des deux raies (f_- ou f_+). Cela réduit par deux le temps d'expérimentation. D'autre part, l'information sur le champ magnétique est associée au minimum du spectre de résonance magnétique. Il suffit alors de suivre le minimum de cette raie sans réaliser le spectre complet. Dans les faits, nous réalisons le spectre sur une petite fenêtre autour de la fréquence initiale correspondant à un champ magnétique nul. Lorsque le champ magnétique change et que la résonance se déplace, la fenêtre est modifiée afin d'être centrée sur la fréquence minimum. Un ajustement par une fonction gaussienne du spectre récupéré permet d'obtenir le minimum de la raie étudiée et donc de remonter au décalage Zeeman dû à la présence d'un champ magnétique (figure 2.12 - b). Le champ magnétique mesuré étant la projection du champ magnétique produit par l'échantillon sur l'axe de quantification du centre NV, l'imagerie pour la même structure sera différente avec deux centres NV ayant une orientation différente. Cette caractéristique permet d'envisager l'imagerie d'une paroi de domaines magnétiques avec des centres NV ayant des orientations différentes afin d'obtenir une information la plus complète possible.

Il est important de noter que cette technique comporte un inconvénient. Si, lors de l'imagerie de certains pixels, un problème survient (par exemple des fluctuations de luminescence du centre

NV), il n'est plus possible de suivre la raie et l'information est perdue. Par ailleurs, il est nécessaire d'échantillonner suffisamment l'image spatialement ou d'avoir des fenêtres spectrales assez larges pour éviter de perdre la position du minimum lorsqu'on observe de trop forts gradients de champ magnétique.

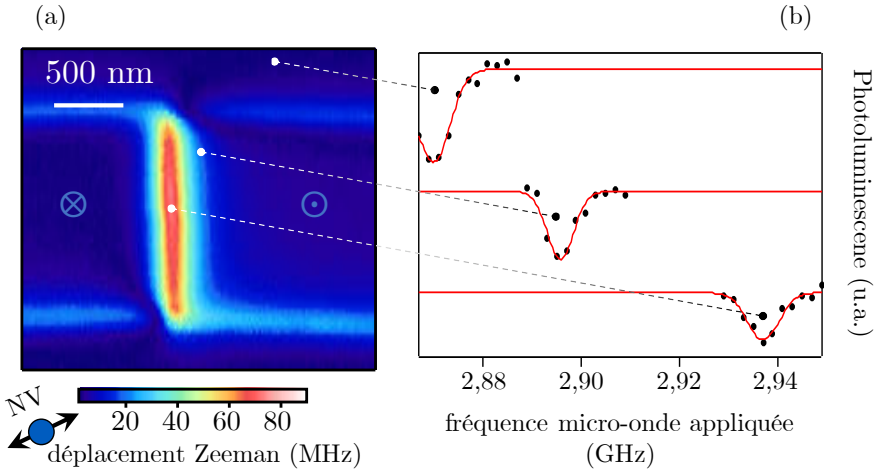

Figure 2.12 : (a) Cartographie du décalage Zeeman de la raie supérieure du centre NV au-dessus d'une paroi de domaines dans une piste magnétique de Ta|CoFeB|MgO. (b) Un spectre est réalisé pour chaque pixel. Un ajustement à l'aide d'une gaussienne permet d'obtenir la position du minimum du spectre et donc de remonter au décalage de la fréquence centrale de la raie du spectre d'ODMR. Figures adaptées de la thèse de T. Hingant [39].

Cette technique a été mise en œuvre pour réaliser de nombreuses études d'échantillons magnétiques [68, 85, 136]. La figure 2.12 présente la technique d'imagerie présentée ci-dessus et utilisée dans l'étude de la structure des parois de domaines dans les films ultra fins [136]. La description détaillée de telles images sera réalisée lors de l'étude de matériaux ferromagnétiques présentée dans le chapitre 3. Cependant, nous pouvons noter que cette image d'une piste magnétique montre la présence de champ sur les bords de piste. Par ailleurs, nous pouvons observer la présence d'une paroi de domaines magnétiques, perpendiculaire à la piste magnétique.

2.5.2 Imagerie de contours iso-champ

L'imagerie quantitative apporte le maximum d'informations vis-à-vis de l'échantillon d'étude. Cependant, cette technique reste assez lente. Ainsi, lors d'expériences préliminaires, il peut être intéressant d'utiliser une technique d'imagerie plus rapide, permettant tout de même d'extraire les informations essentielles, notamment la position des structures de champ et l'amplitude typique de celles-ci.

Dans l'optique de détecter une structure de champ, nous envisageons tout d'abord une expérience utilisant une seule fréquence micro-onde. Une telle expérience, appelée *iso-champ*, consiste à réaliser une cartographie de la luminescence du centre NV tout en envoyant une seule

fréquence micro-onde f_0, correspondant à un champ spécifique B_0. Étant donné que la luminescence du centre NV diminue lorsqu'on excite celui-ci à la fréquence micro-onde correspondant exactement au champ magnétique auquel il est soumis, nous pourrons observer, sur la carte de photoluminescence, des zones moins brillantes, là où le champ $B_{NV} = B_0$, c'est-à-dire là où f_- (ou f_+ selon la raie qui est concernée par la mesure) est telle que $f_- = f_0$. Cette technique permet donc le repérage des contours de champ magnétique B_0 afin d'éventuellement réaliser l'imagerie quantitative ensuite.

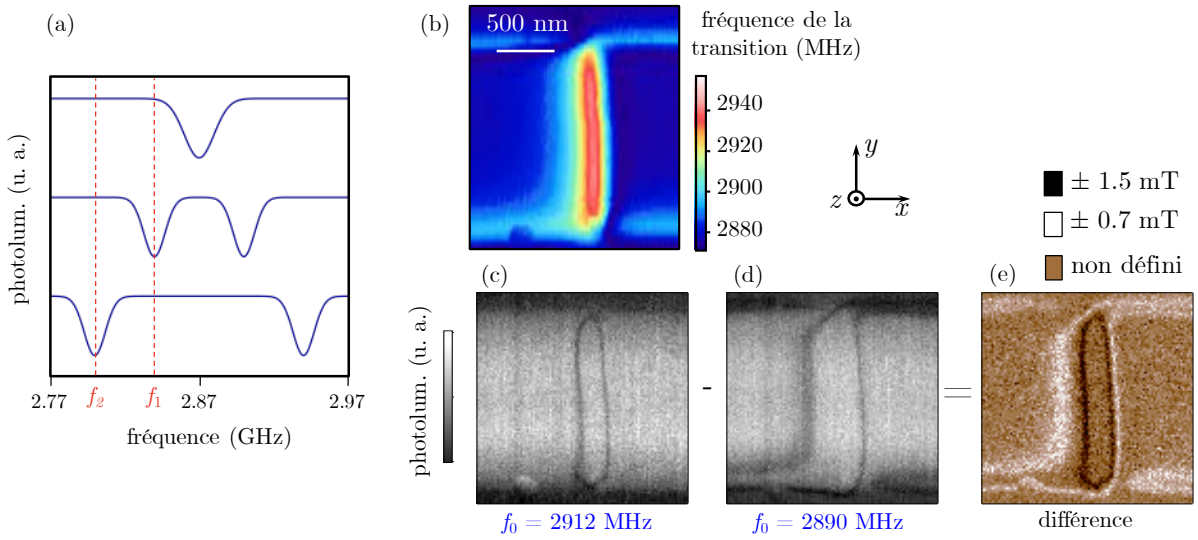

Figure 2.13 : (a) Simulation d'un spectre d'ODMR pour des champs magnétiques de 0 mT, 1 mT (fréquence f_1) et 2,5 mT (fréquence f_2). la technique consiste à mesurer la photoluminescence pour deux fréquences micro-ondes seulement, qui correspondent à des champs magnétiques bien spécifiques. Si le champ est effectivement égal à une de ces valeurs, alors l'image de photoluminescence correspondante verra une baisse de celle-ci. (b) Imagerie quantitative d'une paroi de domaines où chaque pixel présente une couleur correspondant à la position exacte du minimum du spectre. (c) et (d) Deux images de photoluminescence réalisées en envoyant une fréquence micro-onde différente pour chacune des images. Les lignes noires correspondent à une baisse de la photoluminescence, indiquant la présence d'un champ exactement proportionnel à f_1 ou f_2. (e) Une différence des deux images permet de s'affranchir des fluctuations de luminescence dues à l'échantillon ou à cause d'autres effets non maîtrisés. (b), (c), (d), (e) : images adaptées de la thèse de T. Hingant [39].

Néanmoins, cette technique est sensible aux fluctuations du signal collecté. Ces fluctuations, dues par exemple à la photoluminescence parasite provenant de l'échantillon ou à des fluctuations de la luminescence du centre NV, peuvent empêcher l'observation claire de ces contours iso-champ. Afin de s'affranchir de ces fluctuations potentielles du signal collecté, nous mesurons, pour chaque pixel, la luminescence deux fois, envoyant successivement deux fréquences micro-ondes différentes comme présenté figure 2.13 - a. Nous obtenons alors deux images de photoluminescence présentant deux contours iso-champ où la luminescence du centre NV est

moins intense (figure 2.13 - b et c). La différence permet de s'affranchir des fluctuations du fond lumineux et de détecter la présence des deux contours (figure 2.13 - e).

L'intérêt majeur de cette méthode repose sur l'utilisation de seulement deux fréquences micro-ondes à la place d'un spectre complet, réduisant par la même occasion le temps d'expérience. Un pixel peut être alors acquis en environ 100 ms, réduisant par un facteur 10 environ le temps d'expérience par rapport à une cartographie complète du champ magnétique. Il n'est par ailleurs pas nécessaire d'échantillonner fortement l'image comme dans le cas de l'imagerie quantitative. Il est ainsi possible d'identifier des structures de champ sur de larges zones. Il est important de tout de même noter que cette technique reste peu quantitative. Elle permet d'obtenir une information sur les position des structures de champ et leur forme. Elle donne aussi une information sur le champ typique des structures. Cependant, en cas de forts gradients de champ magnétique, des structures invisibles à l'aide de cette méthode peuvent apparaître lors d'une imagerie quantitative. Par ailleurs, la méthode iso-B ne donne pas de réelle information sur l'amplitude du champ magnétique en tout point, dans l'optique de reconstruire les structures d'aimantation présentes dans le matériau. Cette méthode d'identification et de repérage rapide se pose donc comme complémentaire de l'imagerie quantitative.

2.5.3 Imagerie dans le régime des champs forts

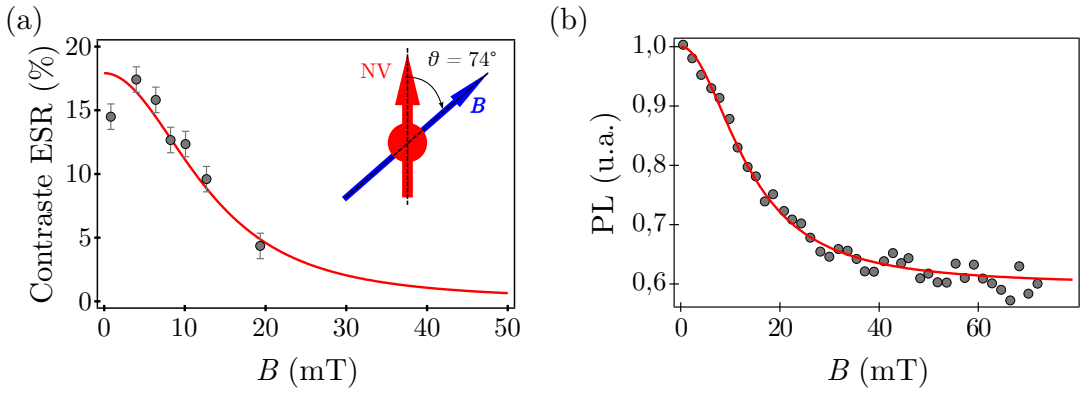

Figure 2.14 : (a) Contraste optique du spectre de résonance magnétique, en fonction du champ magnétique lorsque le champ fait un angle de 74 ° avec le centre NV. (b) Photoluminescence d'un centre NV dans un diamant massif en fonction de l'amplitude du champ appliqué, pour un champ appliqué avec un angle de 55 ° par rapport à l'axe du centre NV. Courbes adaptées de la référence [93].

Comme nous en avons discuté dans le chapitre 1, lorsque le centre NV est soumis à des champs transverses trop intenses, les sous-niveaux d'énergie du niveau fondamental du spin électronique se mélangent [93]. La caractéristique essentielle du centre NV, qui réside dans la différence de photoluminescence entre le niveau $|0\rangle$ et les niveaux $|\pm 1\rangle$ afin de réaliser les expériences de magnétométrie, n'est plus valable. À la différence d'avoir un état "brillant" et un état "sombre", l'état du système est maintenant dans un état "gris" et le contraste de l'expérience

d'ODMR tombe rapidement à zéro (figure 2.14 - a). Bien que les expériences de magnétométrie usuelles ne soient alors plus réalisables dans ces conditions, nous pouvons tout de même envisager une expérience pour détecter des structures du champ magnétique. En effet, comme ce mélange des états s'accompagne d'une baisse de luminescence (figure 2.14 - b), il est possible de détecter la présence de champs forts grâce à cet effet.

Dans ce cadre, il suffit de réaliser une image de luminescence d'un échantillon présentant des structures produisant des champs magnétiques assez intenses. Sur la figure 2.15, extraite de la référence [137], on présente une simulation du champ transverse produit par des bits magnétiques dans un disque dur conventionnel (figure 2.15 - a). Lorsqu'on réalise une cartographie de la luminescence du centre NV au dessus de cette échantillon, on voit alors apparaitre des zones où la luminescence diminue, correspondant aux zones où le champ magnétique transverse est assez important pour mélanger les sous-états du niveau fondamental du spin électronique du centre NV.

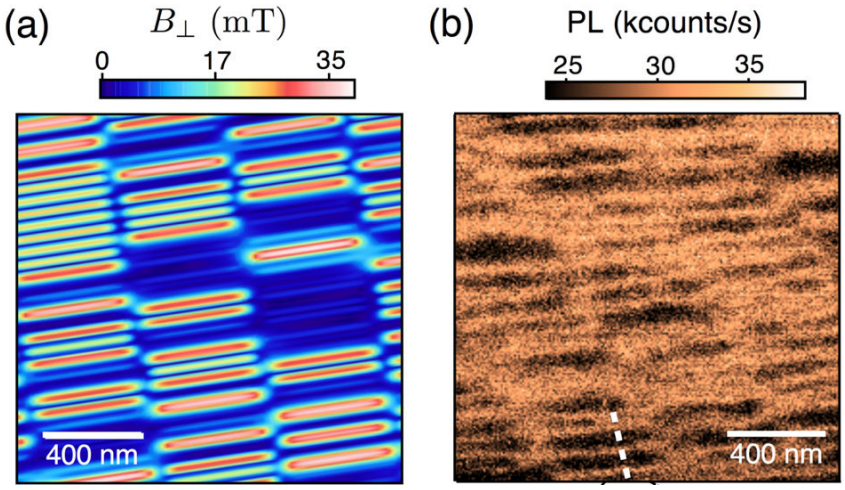

Figure 2.15 : (a) Simulation du champ magnétique transverse produit par les bits magnétique d'un disque dur conventionnel. (b) Image de photoluminescence de l'échantillon de disque dur. Les zones noires correspondent aux zones de champ transverse intense. Images extraites de la référence [137].

Certes, cette technique présente des désavantages. En effet, elle n'est pas quantitative, permettant seulement de savoir qu'il existe des champs forts ressentis par le centre NV à proximité de l'échantillon. D'autre part, il n'est pas possible de l'utiliser dans les situations où le champ auquel est soumis le centre NV est trop faible. Néanmoins, elle présente certains avantages par rapport aux autres techniques présentées précédemment. En effet, elle permet d'imager et de repérer les structures de champ magnétique en réalisant une seule image de photoluminescence, gagnant par la même occasion un temps précieux. Par ailleurs, l'intérêt de cette technique, par rapport à la technique d'iso-champ notamment, est de réaliser une imagerie tout-optique des structures de champ magnétique. Au contraire des techniques précédentes, il n'y a en effet pas besoin d'apporter une excitation micro-onde par le biais d'une antenne, facilitant ainsi l'expé-

rience. Cette technique, complémentaire aux deux autres, permet une identification rapide des zones de champ fort et des structures d'aimantation.

Nous avons donc présenté dans cette section les différentes méthodes d'imagerie magnétique envisageables à l'aide de notre sonde. Ces méthodes présentent chacune des avantages et des inconvénients. Dans les faits, elles sont souvent utilisées de façon complémentaire. Nous réalisons souvent une imagerie iso-champ en premier lieu afin d'observer les zones d'intérêt. Si nous sommes dans des dispositions où nous observons des champs forts, nous pouvons alors repérer les structures de champ à l'aide de la méthode présentée en dernier lieu dans cette section.

2.6 Conclusion

Ce chapitre, présentant le dispositif expérimental, vise aussi à mettre en perspective les difficultés à réaliser un système de magnétométrie équivalent à celui pré-existant [39, 74, 120]. Il est clair que réaliser une expérience nécessitant un couplage d'une microscopie AFM et d'optique confocale dans l'hélium liquide (4,2 Kelvins) impose de fortes contraintes expérimentales. Il est donc important de comparer les deux techniques. Le tableau 2.4 présente les éléments de comparaison pertinents entre les deux températures.

Comme toute expérience à température cryogénique, chaque expérience implique un pompage puis un refroidissement de l'expérience. La sortie de l'expérience du cryostat impose aussi un temps d'attente. Par ailleurs, il est nécessaire de sortir le dispositif expérimental du cryostat si l'on souhaite changer la pointe ou l'échantillon. Ainsi, toute mise en place de l'expérience à 4,2 Kelvins prend nettement plus de temps qu'à température ambiante.

Mis à part des temps de préparation longs, le difficulté majeure réside dans le nombre de photons collectés à cause de l'utilisation d'un objectif de microscope ayant de moins bonnes performances que celui utilisé à température ambiante. Comme présenté dans le tableau 2.4, le taux de collection est divisé par 10 environ entre les deux expériences, ce qui implique nécessairement des temps d'acquisition beaucoup plus grands. Ceci a pour effet de devoir maîtriser la microscopie AFM, l'optique confocale et leur couplage pendant plusieurs heures pour réaliser les expériences d'imagerie magnétique.

Malgré ces désavantages, nous disposons donc d'un dispositif d'imagerie magnétique à température cryogénique avec une résolution sub-optique. Cette technique est non perturbative et permet d'imager des échantillons jusqu'à 4,2 Kelvins. Nous allons donc pouvoir mettre en œuvre cette technique, *via* les différentes procédés détaillés en fin de chapitre, pour réaliser l'imagerie d'échantillons magnétiques à basse température, ce que nous présentons dans le chapitre suivant.

Caractéristiques du magnétomètre	À température ambiante	À température cryogénique
Taille maximale d'imagerie	30×30 μm^2	15×15 μm^2
Contraste ODMR	Entre 15 et 25 %	Entre 15 et 25 %
Taux de collection pour un centre unique à saturation (nanodiamant)	50-100 kcps.s^{-1} (Olympus O.N. = 0.9)	5-10 kcps.s^{-1} (Attocube O.N. = 0.82)
Temps d'imagerie magnétique	Typ. 10 s/pixel	Typ. 1 min/pixel
Temps de mise en place	Quelques heures	Deux jours

Table 2.4 : Tableau présentant les caractéristiques de l'expérience à température cryogénique vis-à-vis de celles à température ambiante.

Chapitre 3

Imagerie de structures magnétiques à température cryogénique

Sommaire

3.1 Introduction **72**

3.2 Enjeux du matériau **72**

3.2.1 Quels enjeux technologiques ? 72

3.2.2 Déplacement de parois dans (Ga,Mn)As 76

3.2.3 Présentation de l'échantillon étudié 77

3.3 Imagerie des parois de domaines magnétiques **80**

3.3.1 Observation de parois de domaines à l'aide d'un petit ensemble de centres NV dans un nanodiamant 80

3.3.2 Imagerie non quantitative par un centre unique 83

3.3.3 Imagerie d'une paroi de domaines magnétiques dans (Ga,Mn)(As,P) . . 86

3.4 Mesure de l'aimantation locale M_S d'une piste de (Ga,Mn)(As,P) . **88**

3.4.1 Présentation de la technique 88

3.4.2 Mise en œuvre 90

3.5 Conclusion **98**

3.1 Introduction

Disposant maintenant d'un dispositif d'imagerie magnétique permettant d'atteindre des températures de 4 Kelvins, nous sommes donc capables de nous intéresser à des échantillons présentant du magnétisme uniquement à basse température. Il est notamment possible de mettre en œuvre le dispositif pour répondre à des problématiques du nanomagnétisme et réaliser pour la première fois l'imagerie de parois de domaines magnétiques à température cryogénique. Nous proposons d'explorer en premier lieu le cas de matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques. Visant de nombreuses applications en spintronique, ces matériaux ont été au centre de nombreux enjeux ces derniers années. En particulier, l'intérêt de ce genre de matériau est de présenter des propriétés ferromagnétiques tout en gardant une grande flexibilité lors de la fabrication sur le dopage des différentes espèces contenues dans le matériau, permettant ainsi de faire varier les paramètres intrinsèques au matériau à volonté pour d'envisager de nombreuses applications en spintronique. Pour les matériaux semi-conducteurs (III,V) dopés en manganèse en particulier, la revue de Jungwirth *et al.* détaille précisément les enjeux théoriques et les potentielles applications en spintroniques [138]. Actuellement, il n'a cependant pas été possible de fabriquer des échantillons présentant du ferromagnétisme à température ambiante, le maximum se situant autour de 200 K [139]. L'arséniure de gallium, dopé par des ions manganèses (noté dans la suite (Ga,Mn)As), un semi-conducteur ferromagnétique, fait partie des matériaux présentant une température de Curie très élevée (au-delà de 100 K), portant des espoirs vers l'obtention de tels matériaux à température ambiante [140]. De nombreux enjeux s'attachent donc à l'étude de ce matériau à basse température dans l'optique de réaliser des systèmes prometteurs en spintronique. Nous discuterons donc dans ce chapitre les problématiques autour de ces ferromagnétiques et en particulier (Ga,Mn)As. Nous présenterons ensuite nos résultats obtenus à l'aide de notre sonde magnétique présentée au chapitre précédent.

3.2 Enjeux du matériau

3.2.1 Quels enjeux technologiques ?

L'augmentation croissante des transferts de données dans le monde suit l'avènement des métadonnées. Cette augmentation croissante des besoins de transferts d'information numérique oblige les services de stockage ou de traitement de données à réaliser de nombreuses prouesses technologiques. Cependant, nous arrivons à un moment où il n'est plus possible d'entretenir des serveurs immenses, des hangars géants de stockage de données, le tout consommant une quantité d'énergie phénoménale. Il est bien sûr envisageable de réduire les échanges numériques et la consommation de ressources digitales mais le monde actuel ne se dirige pas sur cette voie. Pour répondre à ces enjeux, il est possible d'envisager de nouvelles architectures technologiques

permettant un stockage de données plus important ainsi que des vitesses de traitement des données plus élevées.

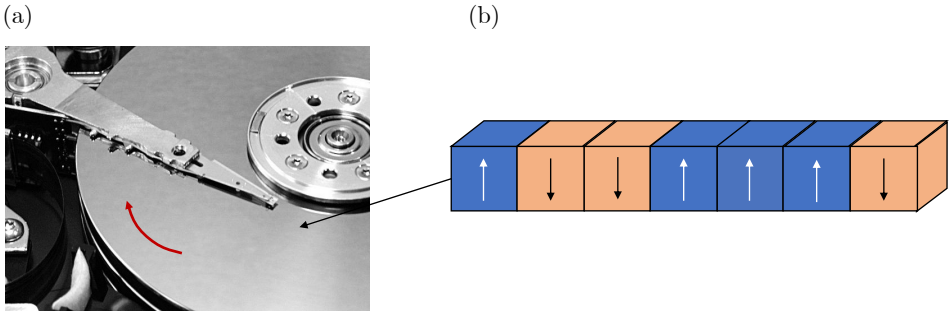

Figure 3.1 : (a) Disque dur. Le flèche rouge indique la rotation du disque sous la tête de lecture. (b) Schéma des domaines magnétiques présents dans le disque. Ceux-ci passent sous la tête de lecture et sont donc lus en tant que bits successifs 0 ou 1.

Les disques durs ont été pendant longtemps le moyen privilégié pour stocker des informations. Ils utilisent les domaines magnétiques qui sont encodés dans le disque, ceux présentant un moment magnétique vers le haut correspondant par exemple au bit 1 et ceux vers le bas au bit 0. Le disque tourne sous une tête de lecture, permettant ainsi la lecture et l'écriture des domaines magnétiques (figure 3.1). De nombreux développements technologiques ont notamment permis d'accroître la capacité de stockage des disques durs de quelques Mo à plusieurs dizaines de To. Cependant, un désavantage majeur du disque dur réside dans le mouvement mécanique nécessaire pour lire les domaines magnétiques, posant des problème de fiabilité, notamment en cas de choc. Le mouvement mécanique implique aussi une haute consommation d'énergie, problématique actuelle dans une société exploitant de plus en plus les ressources énergétiques. Il existe cependant d'autres alternatives. En effet, bien que le prix du stockage dans des disques durs reste nettement moins élevé que dans des dispositifs de stockage utilisant des systèmes de mémoire vive basés sur la physique de la matière condensée, ceux-ci possèdent des vitesses de traitement des données plus élevées et une meilleure fiabilité. Ces systèmes, basés sur des dispositifs utilisant des semi-conducteurs, ne possèdent pas d'élément mécanique susceptible de casser, au contraire des disques durs et leur tête de lecture. Dans cette optique, il serait intéressant de pouvoir allier la fiabilité et la vitesse de ce genre de système avec le prix peu élevé des disques durs et leur haute capacité de stockage. Pour répondre à ces problématiques, une nouvelle architecture a été proposée par Parkin *et al.* [25].

L'idée de ce dispositif est d'utiliser des systèmes magnétiques, comme dans le cas des disques durs. Cependant, comme présenté sur la figure 3.2, le disque en tant qu'objet et la tête de lecture restent immobiles. Pour réaliser un mouvement des domaines magnétiques sous la tête de lecture, il est proposé d'utiliser un matériau sensible au déplacement de parois sous l'influence de courants électriques. Disposant d'un matériau ferromagnétique (figure 3.2 - a), le processus

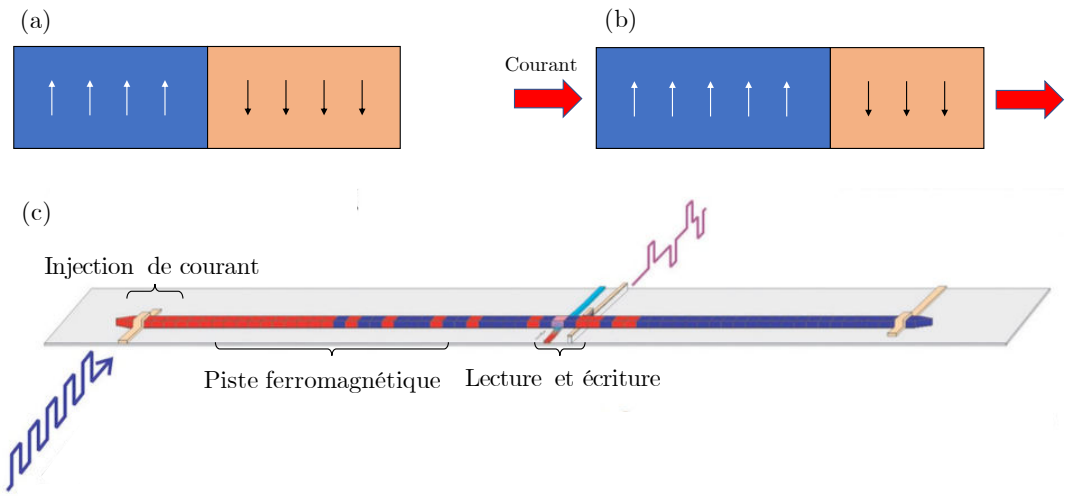

Figure 3.2 : (a) Représentation schématique d'une piste ferromagnétique composée de deux domaines magnétiques distincs. (b) Principe du déplacement de parois sous l'action d'un courant. (c) Image, adaptée de la source [25], présentant le principe du dispositif. L'injection d'un courant permet le déplacement des domaines qui passent successivement sous la tête de lecture, elle-même immobile. L'écriture repose sur le même dispositif.

consiste à injecter un courant dans le matériau. Le couplage entre l'aimantation et les électrons va alors provoquer une modification de l'aimantation et donc un déplacement de la position de la paroi de domaines (figure 3.2 - b). La proposition de Parkin *et al.* [25] vise donc à intégrer un système de lecture/écriture avec une injection de courant sur un dispositif de mémoire comme présenté sur la figure 3.2 - c.

Dans le cadre des ces travaux, les matériaux ferromagnétiques initialement proposés étaient souvent des alliages métalliques [25]. Cependant, le déplacement de parois dans ces matériaux requiert des densités de courant de l'ordre de 10^7 A.cm^{-2} [141]. Ces densités sont bien trop grandes pour envisager d'intégrer ces systèmes dans des circuits intégrés, à cause de surchauffes et de casse possible. Par ailleurs, ces forts courants ont aussi un impact sur la consommation énergétique du dispositif.

Dans ce contexte, l'intérêt de la communauté en spintronique s'est porté vers des semi-conducteurs présentant des caractéristiques intéressantes. Ces matériaux, appelés DMS (*Diluted Magnetic Semi-conductor* ou semi-conducteur magnétique dilué), sont fabriqués à partir de semi-conducteurs, dopés par des éléments magnétiques, notamment le manganèse (Mn).

Pour comprendre l'intérêt de ces matériaux, considérons, dans un premier temps, les semi-conducteurs II-IV, par exemple le ZnSe. L'idée dans ce matériau a consisté à remplacer des atomes de zinc par des atomes de Mn, de même valence électronique. L'introduction des atomes de Mn, disposant d'une couche d non pleine amène un spin électronique $S = 5/2$ et donc un moment magnétique présent dans la maille cristalline. Il a alors été observé des interactions anti-ferromagnétiques [142] entre les moments magnétiques dans le cristal. Dans un deuxième

temps, si l'on s'intéresse aux semi-conducteurs III-V, tels que GaAs, l'insertion d'atomes des manganèse dans des structures de types $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (x étant généralement de l'ordre de quelques pourcents [143]) permet d'atteindre simultanément deux objectifs [144] :

- Cela ajoute un moment magnétique au matériau grâce au spin du Mn.
- Cela permet le dopage en ajoutant un site accepteur, Mn n'ayant pas la même structure électronique que Ga.

Grâce aux techniques d'épitaxie par jet moléculaire, il a été possible d'atteindre des concentrations suffisantes de Mn dans GaAs pour observer un comportement ferromagnétique [145].

Ces structures présentent de très nombreux intérêts grâce à l'alliance de deux propriétés physiques, le ferromagnétisme dans un semi-conducteur. En effet, Yamanouchi *et al.* [141] ont pu montrer que le déplacement de parois de domaines magnétiques dans (Ga,Mn)As requiert des densités de courant bien inférieures (environ 10^5 A.cm^{-2}) à celle des matériaux métalliques (figure 3.3). De plus, l'utilisation d'un semi-conducteur permet de bâtir des architectures compatibles avec une intégration aisée dans les circuits intégrés.

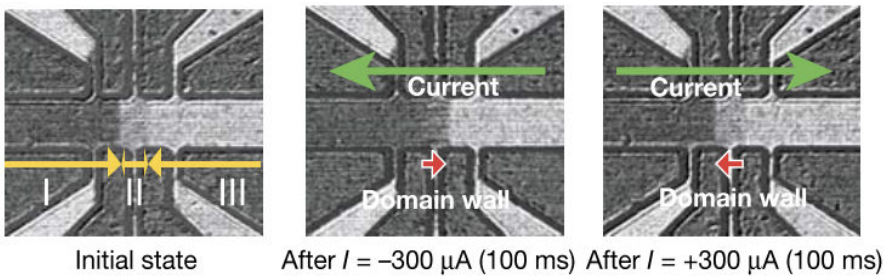

Figure 3.3 : Images de microscopie Kerr d'un échantillon de (Ga,Mn)As. Les zones noires et blanches correspondent respectivement aux valeurs positives et négatives de l'aimantation. En envoyant des impulsions électriques dans ce matériau, il a été possible d'observer le déplacement des parois de domaines et d'observer des courants seuils pour ce déplacement de l'ordre de 10^5 A.cm^{-2}. Images extraites de la référence [141].

Une caractéristique notable de (Ga,Mn)As et des autres DMS concerne leur température de Curie (T_C). En effet, selon le modèle de champ moyen développé pour décrire l'évolution de cette température, la température de Curie du matériau suit la concentration de Mn. Cependant, il n'a pour l'instant pas été possible d'atteindre des températures de Curie égales ou supérieures à la température ambiante. De nombreux espoirs sont portés dans cette direction. Actuellement, les températures de Curie les plus élevées atteignent environ 200 K pour (Ga,Mn)As [146]. D'autres équipes s'attèlent à la recherche de matériaux plus adaptés pour atteindre des températures de Curie plus élevées mais il n'existe pas encore de système fonctionnel à température ambiante [147–149].

Par ailleurs, il est possible d'incorporer des atomes de phosphore dans (Ga,Mn)As par substitution avec des atomes d'arsenic. Cela a pour intérêt de modifier les contraintes épitaxiales

dans le matériau, induisant une modification de l'anisotropie. La modification de ces paramètres peut permettre de modifier l'aimantation, la faisant passer de planaire à perpendiculaire au plan de l'échantillon [150]. Grâce à ces modifications, les parois de domaines sont beaucoup moins larges, permettant ainsi l'imagerie rapide de ces structures. Nous nous intéresserons dans la suite à ce type d'échantillon.

3.2.2 Déplacement de parois dans (Ga,Mn)As

Comme nous l'avons vu, l'étude de semi-conducteurs ferromagnétiques rassemble de nombreuses problématiques à résoudre, portées vers un but commun : l'obtention d'un DMS à température ambiante permettant la manipulation du spin des électrons *via* le ferromagnétisme du matériau. Dans le cas particulier de (Ga,Mn)As, la communauté scientifique s'est concentrée sur l'étude du ferromagnétisme et le lien avec la température de Curie. Malgré l'impossibilité actuelle d'atteindre des températures critiques au-delà de l'ambiante, (Ga,Mn)As reste un sujet d'étude très prisé. Les interactions riches intrinsèques aux DMS et en particulier (Ga,Mn)As ont permis de développer tout un pan de recherche autour de nouveaux phénomènes de spintronique pour les implémenter dans des dispositifs à circuits intégrés. En particulier, le déplacement de parois de domaines dans de tels matériaux se doit d'être fiable. À ces fins, il est nécessaire d'appréhender les phénomènes mis en jeu au niveau du matériau et des questions restent ouvertes.

Par exemple, une interrogation se pose sur l'homogénéité de la localisation des atomes de Mn dans GaAs [151, 152]. L'insertion de Mn dans la maille cristalline est réalisée grâce à l'épitaxie par jet moléculaire, permettant ainsi de passer au-delà de la limite de solubilité du Mn dans GaAs, afin d'obtenir un magnétisme assez important [153]. Le ferromagnétisme étant apporté par le manganèse, une concentration inhomogène de celui-ci provoque des modifications locales de l'aimantation à saturation. Dans l'optique de réaliser du transport de parois de domaines, il est important de disposer d'un matériau homogène. En effet, des modifications locales de l'aimantation peuvent créer des pièges et ainsi des modifications des régimes de transports de parois.

Par ailleurs, (Ga,Mn)As offre un terrain d'étude excellent pour s'intéresser aux processus mis en jeu au niveau des parois de domaines et de leurs propriétés. La compréhension de leur création et de leur structure est nécessaire pour permettre leur intégration dans des systèmes de circuits intégrés. L'étude de la structure des parois de domaines est nécessaire afin notamment d'explorer les interactions sous-jacentes et de mieux comprendre les phénomènes liés aux déplacements de parois [154]. Des études ont ainsi été conduites à basse température pour imager les parois de domaines [155]. Dans ce cadre, il est notamment très intéressant de connaître la structure de l'aimantation au niveau des parois de domaine, en particulier pour déterminer si les parois sont de type Néel ou Bloch. Des premières indications tendent à montrer que la structure des parois sont de type Néel dans les films fins (d'épaisseur inférieure à 1 μm) [156, 157]. Cependant, les

parois dans ces matériaux à aimantation perpendiculaire ont une largeur de l'ordre de la dizaine de nanomètres [158]. Il n'est donc pas envisageable d'étudier en détail la structure locale de ces parois à l'aide d'un outil comme la microscopie Kerr.

En conclusion, malgré l'incapacité pour le moment d'atteindre des températures de Curie proches de la température ambiante, (Ga,Mn)As reste un matériau de référence très étudié ces dernières années, ce qui en fait un sujet d'étude attractif, notamment en terme de manipulation des parois en vue de créer des dispositifs de mémoire. Cependant, de nombreuses questions restent ouvertes sur ce DMS. Pour répondre à ces questions, il est important de pouvoir étudier à l'échelle nanométrique l'aimantation dans le matériau. Il a été récemment prouvé que la microscopie à centre NV est un dispositif permettant de mesurer l'aimantation avec une résolution spatiale submicrométrique [159]. Il a également été récemment montré que la microscopie à centre NV est un outil permettant de révéler la nature des parois de domaines grâce à la grande sensibilité en champ magnétique et l'excellente résolution spatiale de cette technique [136]. Le développement d'un tel système à température cryogénique nous permet d'envisager de répondre à certaines des problématiques concernant (Ga,Mn)As.

3.2.3 Présentation de l'échantillon étudié

Afin d'utiliser la technique de microscopie à centre NV pour étudier le (Ga,Mn)(As,P), une collaboration avec des équipes du Laboratoire de Photonique et Nanostructures (Aristide Lemaître, Christian Urbain) et du Laboratoire de Physique des Solides (Vincent Jeudy, Stanislas Rohart, André Thiaville) a permis d'obtenir un échantillon qui, grâce à l'ajout d'atomes de phosphore, présente une aimantation hors du plan de l'échantillon [150]. La fabrication de cet échantillon a été réalisée au LPN et a suivi le dessin présenté figure 3.4.

Comme nous l'avons souligné lors du paragraphe précédent, il est important d'avoir une insertion suffisante d'atomes de manganèse pour obtenir un magnétisme important. L'échantillon a donc été fabriqué par épitaxie par jet moléculaire, technique permettant d'obtenir une concentration en manganèse suffisante pour observer un magnétisme important [145] ainsi qu'atteindre des températures de Curie les plus élevées possible [146]. L'échantillon a par ailleurs été fabriqué dans l'optique d'obtenir une aimantation hors plan comme nous l'avons déjà souligné. Une technique potentielle réside dans le dépôt d'une couche de (Ga,Mn)As au-dessus d'un tampon (In,Ga)As, lui-même crû sur un substrat de GaAs [160]. Cette technique a notamment permis l'imagerie de parois de domaines et l'étude de leur déplacement [161]. Cependant, des dislocations entre les différents étages de ce composé posent des problèmes, notamment au niveau de la propagation des parois ainsi que des perturbations de leur structure [161, 162]. Lemaître *et al.* ont montré qu'il était possible d'incorporer une petite quantité de phosphore (environ 10 %) en remplacement des atomes d'arsenic pour changer les contraintes épitaxiales et ainsi obtenir un matériau à aimantation perpendiculaire [150]. Comme nous l'avons évoqué précédemment,

les parois de domaines à aimantation perpendiculaire présentent des parois beaucoup moins larges (de l'ordre de la dizaine de nanomètres). Cela a notamment pour intérêt d'augmenter la capacité de stockage des systèmes basés sur les parois de domaines en réduisant la taille de chaque bit d'information. Nous étudierons ce matériau dans la suite.

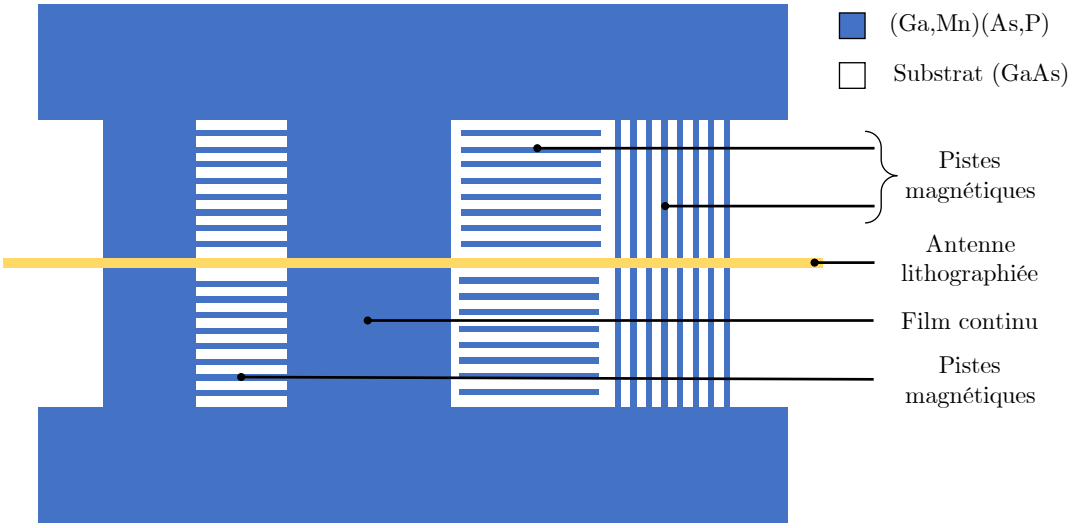

Figure 3.4 : Dessin de l'échantillon. En bleu, les zones du matériau magnétique (Ga,Mn)(As,P). En blanc, les zones ne comportant que le substrat GaAs. Le dessin correspond aux besoins de l'expérience. En effet, celui-ci dispose d'une antenne lithographiée pour envoyer l'excitation micro-onde du centre NV à proximité des zones d'intérêt de l'échantillon. L'échantillon comporte des pistes magnétiques, isolées du reste ou non. Cela sert en particulier à imager des parois dans la direction perpendiculaire à la piste. Par ailleurs, cela permet la caractérisation de l'aimantation à saturation du matériau ainsi que la mesure de la hauteur de vol du centre NV, comme nous le présenterons dans la suite de ce chapitre. Certaines zones, que nous appellerons film continu, sont assez éloignées de toute zone sans matériau magnétique, permettant ainsi de s'affranchir des effets de bord. Ces zones présentent des propriétés magnétiques équivalentes à celles d'un film magnétique infini.

L'intérêt du dessin de cet échantillon provient de la présence de deux types de structures : des pistes magnétiques et un film continu, aux propriétés équivalentes à un film infini, qui correspond aux parties éloignées du substrat, permettant d'éviter l'influence des effets de bord. La présence de pistes dans les deux directions de l'espace permet aussi de vérifier la présence (ou l'absence) de direction privilégiée dans les structures magnétiques.

Concernant les pistes, elles vont nous permettre d'étudier deux choses distinctes. D'une part, grâce aux techniques développées au cours de la thèse de T. Hingant [159], il est possible de mesurer l'aimantation à saturation et de calibrer notre outil de mesure de champ magnétique qu'est le magnétomètre à centre NV, en particulier la distance du centre NV à l'échantillon. Nous présenterons ceci dans un paragraphe ultérieur. Par ailleurs, l'observation de la propagation des parois dans des pistes est plus simple que dans le film continu car leur direction de propagation est connue. Le film continu permet lui d'imager sur des grandes surfaces sans être impacté par

les effets de bords. Il sera ainsi possible de comparer par exemple les images par microscopie NV avec des images par microscopie Kerr. Enfin, nous pouvons noter la présence d'une antenne lithographiée en or, que nous relions au porte-échantillon par *wirebonding*, permettant ainsi d'apporter les micro-ondes à proximité des structures magnétiques.

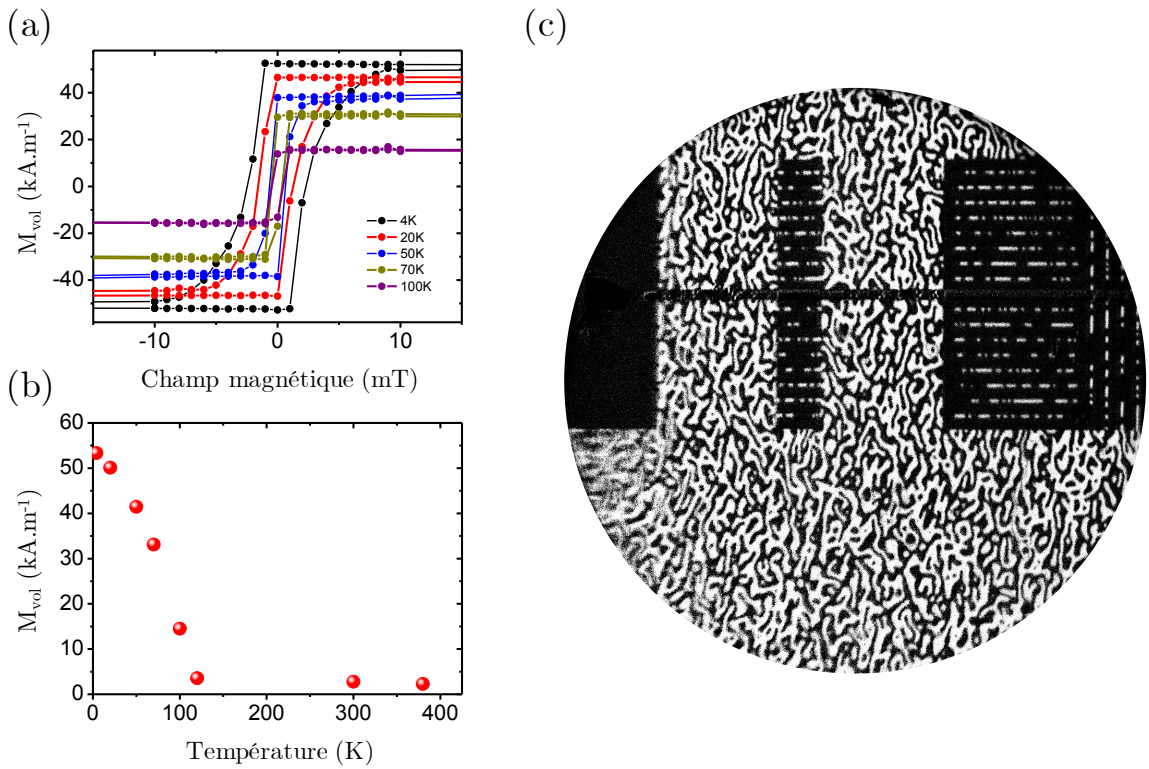

Figure 3.5 : (a) Mesure SQUID du cycle d'hystérésis de l'échantillon de 4 à 100 Kelvins. Le champ coercitif à 4 K est de l'ordre de 3 mT. (b) Mesure SQUID de l'aimantation volumique en fonction de la température. La température de Curie pour cet échantillon est légèrement supérieure à 100 K. (c) Image par microscopie Kerr de l'échantillon. De nombreux domaines sont présents sans orientation particulière. Nous observons également la présence de parois de domaines dans les pistes.

Grâce à notre collaboration avec les équipes du LPS et du LPN, il a été possible de réaliser l'étude de cet échantillon en réalisant des images par microscopie Kerr et des mesures SQUID. Ces mesures ont permis de remonter à des caractéristiques de l'échantillon comme le champ coercitif à 4 Kelvin, de l'ordre de 3 mT (figure 3.5 - a) ou comme la température de Curie, évaluée à 100 Kelvins environ (figure 3.5 - b). Cependant, il est évident que ces mesures restent évaluées sur des surfaces étendues. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les deux techniques, bien que différentes, n'ont pas la capacité de sonder localement le champ magnétique. Si le MOKE est limité par la diffraction et ne dépasse pas des résolutions spatiales de l'ordre de la longueur d'onde optique, le SQUID commercial utilisé dans ces expériences sonde le film mince dans son ensemble [1]. Plus généralement, aucune de ces techniques ne permet l'évaluation des

1. Notons que l'incertitude sur le volume sondé se répercute sur la mesure de M_S.

caractéristiques locales de l'échantillon. Par ailleurs, nous observons la présence de nombreux domaines magnétiques par imagerie MOKE (figure 3.5 - c), à la fois dans le film continu mais aussi dans les pistes magnétiques. Cependant, toutes ces mesures restent incomplètes car elles ne permettent pas d'être totalement quantitatif et local. Dans ce contexte, l'apport de la microscopie magnétique à centre NV apparaît clairement adaptée pour répondre aux problématiques évoquées en introduction de ce chapitre.

3.3 Imagerie des parois de domaines magnétiques

3.3.1 Observation de parois de domaines à l'aide d'un petit ensemble de centres NV dans un nanodiamant

Comme nous en avons discuté dans le chapitre 2, l'utilisation d'un centre NV unique dans un nanodiamant pose un problème en terme d'intensité et d'efficacité de collection. Afin de réaliser les premiers pas sur l'étude de cet échantillon, nous avons souhaité mettre en évidence la présence de parois de domaines magnétiques afin de confirmer l'imagerie MOKE précédemment réalisée. Il s'agissait par ailleurs de la première utilisation de la technique de magnétométrie à centre NV à température cryogénique. Il était donc nécessaire de confirmer la faisabilité d'expériences d'imagerie magnétique à ces températures.

Dans cette optique, nous avons réalisé la première expérience dans des conditions plus favorables, notamment au niveau de l'intensité du signal de luminescence collecté. Pour cela, nous avons accroché un nanodiamant contenant un petit ensemble de centres NV ($\simeq 10$), permettant tout de même l'imagerie magnétique résolue [163]. Cela nous a permis d'obtenir un signal environ dix fois plus intense que dans le cas d'un centre unique, améliorant le rapport signal à bruit et réduisant le temps d'expérience. Nous avons réalisé l'imagerie d'une piste magnétique perpendiculaire à l'antenne lithographiée. Cette imagerie a été réalisée en utilisant la méthode d'imagerie iso-champ, présentée dans le chapitre précédent. Les deux fréquences micro-ondes envoyées alternativement pour chaque pixel correspondent à des champs de 0 mT et d'environ 2 mT. La figure 3.6 présente le résultat de cette mesure.

Plusieurs informations peuvent être extraites de cette image. D'une part, nous pouvons observer la présence de champ magnétique, correspondant aux zones de contraste noir. Cette mesure permet effectivement d'affirmer la faisabilité de l'expérience pour l'imagerie magnétique à température cryogénique. À l'exception de trois zones particulières, nous observons des zones noires seulement sur le bord de la piste. Cela s'explique par la présence, pour un échantillon à aimantation hors-plan, de champ sur les bords de la piste magnétique. Nous exploiterons de manière quantitative cette caractéristique dans la section 3.4. Par ailleurs, nous observons, à trois reprises, une structure de champ magnétique dans la direction perpendiculaire à la piste magnétique. Elles correspondent à la présence de parois de domaines qui créent un champ ma-

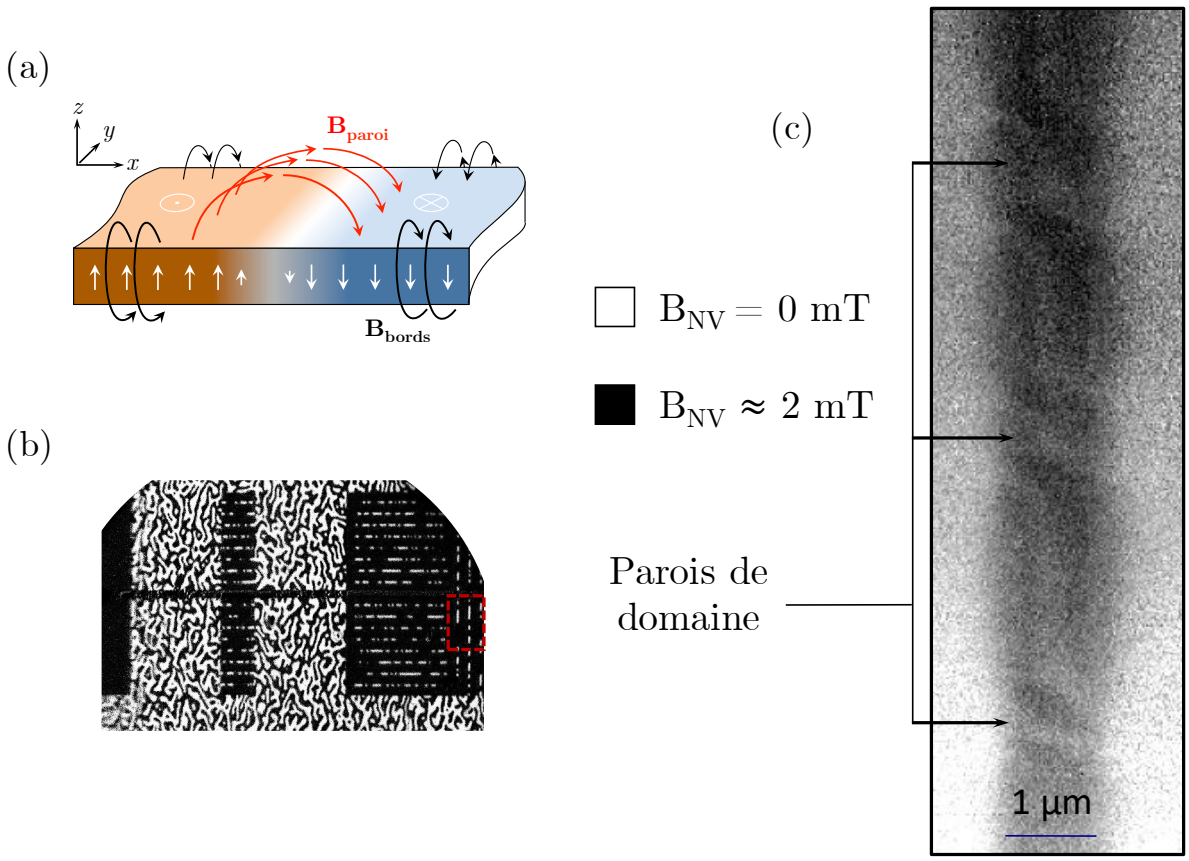

Figure 3.6 : (a) Représentation schématique de deux domaines magnétiques sur une piste magnétique. Les différentes sources de champs magnétiques associées à ce type de disposition sont représentées. D'une part, il existe un champ magnétique dû au changement d'aimantation au dessus de la paroi. D'autre part, il existe un champ magnétique produit par le bord de l'échantillon. (b) Image par microscopie Kerr optique de l'échantillon. (c) Imagerie iso-champ d'une piste magnétique d'un micromètre de large, à l'aide d'une pointe fonctionnalisée par un nanodiamant contenant plusieurs centres NV. Les zones noires correspondent à des zones de champ non nul (environ 2 mT). Nous observons, comme attendu (figure a), du champ sur les bords de la piste. Par ailleurs, nous remarquons des structures magnétiques transversalement à la piste, indiquant la présence de parois de domaines. L'imagerie réalisée se situe sur une piste perpendiculaire à l'antenne lithographiée, dans la zone représentée par le carré en pointillés rouges sur la figure 3.6- b.

gnétique au-dessus du renversement de l'aimantation, produisant un effet visible sur l'imagerie iso-champ. Nous pouvons en déduire également que la fréquence spatiale des parois est de l'ordre du micromètre, correspondant à celle évaluée en imagerie MOKE.

Malgré ces résultats extrêmement encourageants, réalisant par cette mesure la première imagerie magnétique de parois de domaines à température cryogénique, cette technique est difficilement quantitative. En effet, nous avons utilisé pour cette mesure un nanodiamant contenant plusieurs centres NV (figure 3.7 - a). Cela porte à conséquence sur deux aspects. Tout d'abord, la mesure est la projection sur l'axe du centre NV du champ magnétique au niveau de celui-ci.

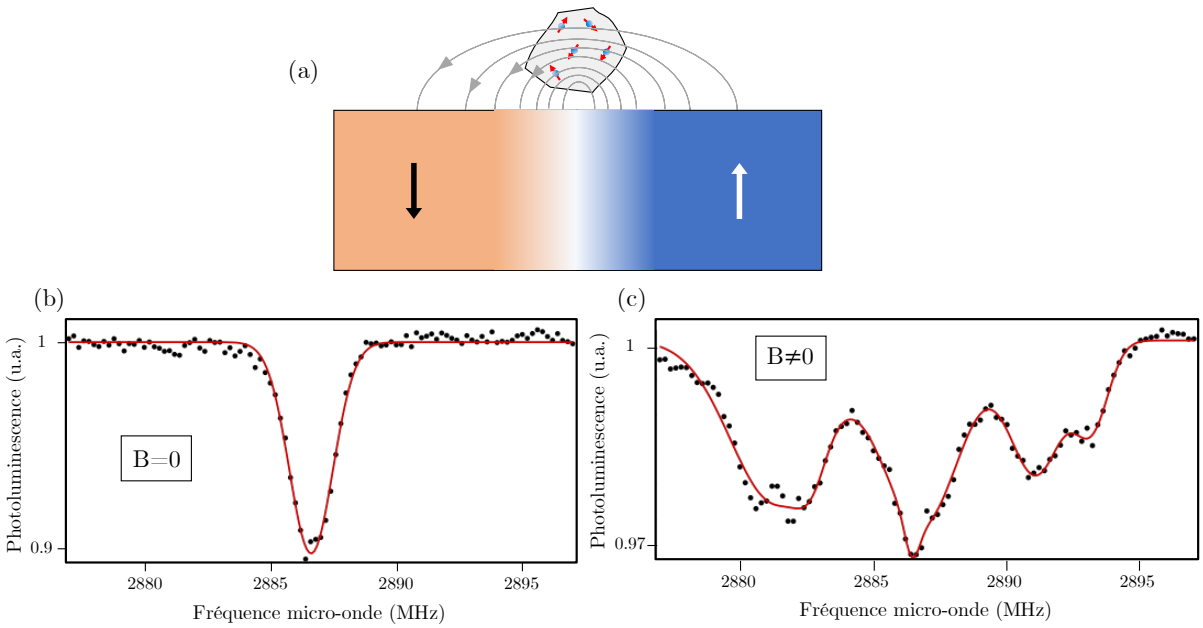

Figure 3.7 : (a) Représentation schématique d'un nanodiamant contenant plusieurs centres NV au dessus d'une structure d'aimantation produisant un champ magnétique. Nous nous apercevons que les centres NV peuvent, à cause de la distance entre chacun d'entre eux, être soumis à des champs magnétiques différents. (b) Expérience d'ODMR sur un nanodiamant contenant plusieurs centres NV à champ nul. Toutes les contributions s'expriment à la même fréquence micro-onde, ne permettant pas de les distinguer. La raie a été ajustée par une gaussienne. (c) Expérience d'ODMR sur le même nanodiamant sous un champ non nul arbitraire. Nous observons des raies multiples correspondant aux différentes orientations. L'ajustement a été réalisé à l'aide de six gaussiennes. Nous distinguons deux effets : d'une part, les raies, multiples, sont situées à différentes positions en fréquence. Il est alors difficile de distinguer les unes des autres et d'autant plus de les suivre au fil d'une expérience d'imagerie. D'autre part, le contraste des raies diminue étant donné que les contributions de chacune des raies, au même endroit dans le spectre de la figure b, sont maintenant diluées sur tout le spectre.

Or, dans le diamant, quatre orientations cristallines sont envisageables. Ainsi, pour un champ magnétique donné, le décalage Zeeman sera différent pour chaque famille d'orientation. Cela donnera donc, sur un spectre d'ODMR, jusqu'à quatre familles de raies différentes. Dans les figures 3.7 - b et c, par exemple, nous passons d'une raie unique en champ nul à six raies, c'est-à-dire *a priori* trois orientations différentes. Globalement, cela a pour conséquence de brouiller les raies et le contraste de la mesure. Il est aussi difficile d'identifier les raies avec leurs orientations respectives sans erreur au fil de l'imagerie. D'autre part, le nanodiamant ayant une taille de quelques dizaines de nanomètres, deux centres NV peuvent être séparés physiquement. Dans des zones de fort gradients, chaque centre NV est alors sensible à un champ différent, et ce même pour des centres NV ayant la même orientation (figure 3.7 - a). Cela contribue aussi à rendre l'expérience quantitative difficile, en augmentant la largeur de raie et brouillant le contraste ODMR.

En conséquence, même si cette expérience a permis la mise en évidence de parois de domaines dans (Ga,Mn)(As,P) pour la première fois à l'aide de la technique de magnétométrie à centre NV, l'imagerie réalisée ici n'est pas quantitative. Les informations apportées par celle-ci sont donc insuffisantes pour répondre aux interrogations qui portent sur le matériau que nous avons présentées dans la section 3.2.2. Dans ce but, nous devons donc passer à l'utilisation d'une pointe fonctionnalisée par un centre NV unique, afin de réaliser l'imagerie quantitative des parois de domaine.

3.3.2 Imagerie non quantitative par un centre unique

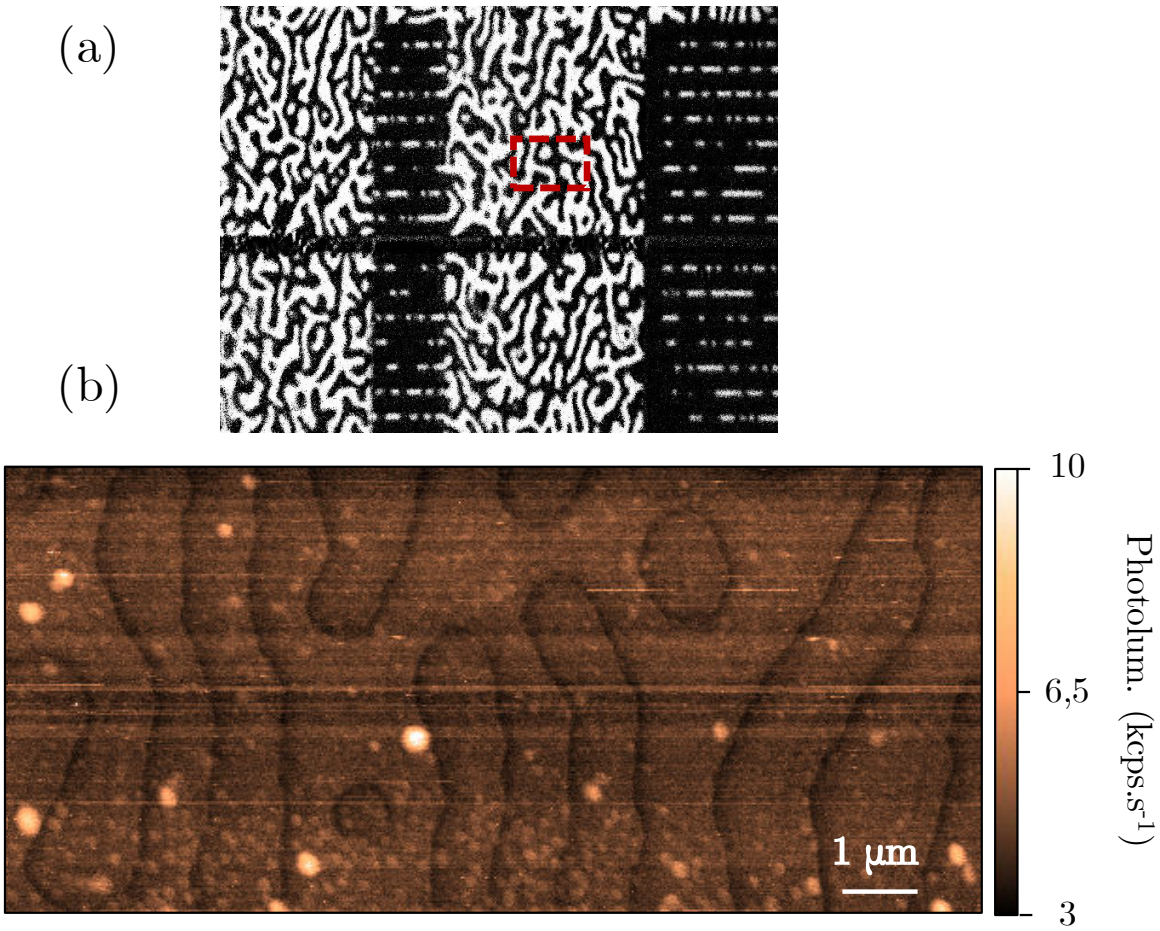

Figure 3.8 : (a) Imagerie MOKE de l'échantillon. (b) Imagerie par extinction de luminescence de parois de domaines dans le film continu. La zone étudiée correspond au carré rouge en pointillés de la figure 3.8 - a. La structure des domaines n'est pas identique car celle-ci est modifiée à chaque cycle de refroidissement, l'aimantation disparaissant à température ambiante. La luminescence du centre NV est mesurée pour chaque pixel de l'image. Lors d'un passage au dessus d'une zone de champ fort, la luminescence du centre NV baisse. Les zones noires de l'image correspondent donc aux parois entre deux domaines magnétiques.

Afin d'utiliser une pointe fonctionnalisée par un centre NV unique, nous disposons de deux options, comme expliqué au chapitre précédent. Il est possible d'accrocher un nanodiamant contenant un centre unique préalablement caractérisé. Il est également possible d'utiliser une pointe en diamant. Nous avons pu réaliser des imageries préliminaires avec une pointe fonctionnalisée par un nanodiamant contenant un centre unique. Cependant, à cause d'une trop faible intensité de photoluminescence mais aussi à cause d'une trop grande distance à l'échantillon, ces images sont restées difficiles à exploiter. Dans les paragraphes suivants, nous utiliserons une pointe en diamant afin d'avoir un meilleur rapport signal à bruit et plus globalement une meilleure qualité d'imagerie.

Nous avons vu au paragraphe précédent que nous étions capable d'attester de la présence de parois de domaines. Cependant, notre mesure manquait de contraste. Une technique simple à mettre en place pour permettre l'identification de parois est la méthode d'imagerie en champ fort présentée dans la section 2.5.3. Afin de réaliser cette mesure, il suffit de réaliser l'imagerie de la photoluminescence du centre NV en tout point de l'échantillon. Si celui-ci produit des champs magnétiques assez forts, les zones pour lesquelles la composante du champ magnétique perpendiculaire à l'axe du centre NV est trop importante verront une baisse de la luminescence du centre NV.

Nous nous sommes placés sur la partie du film continu de l'échantillon (figure 3.8 - a). Le résultat de cette mesure est présenté sur la figure 3.8 - b. Sur cette image, nous pouvons observer de nombreuses parois, représentées par les lignes noires. Cette mesure est extrêmement satisfaisante car elle permet l'identification rapide de la position des parois. Il est par exemple possible d'évaluer grossièrement la fréquence spatiale des parois magnétiques, évaluation cohérente avec l'imagerie MOKE. Cependant, exceptée l'information concernant le champ au niveau des parois, assez intense pour créer une baisse de luminescence du centre NV, cette mesure reste incomplète.

Afin d'augmenter les informations collectées sur cette échantillon, nous avons imagé une zone similaire à celle de la figure 3.8. L'imagerie simple de la luminescence, présentée sur la figure 3.9 - a, permet d'observer la présence de parois de domaines grâce à la diminution de la luminescence sur les zones de fort champ comme précédemment. Cependant, nous avons aussi obtenu une information semi-quantitative en utilisant la méthode d'imagerie iso-champ. Les deux fréquences micro-ondes envoyées pour réaliser cette image ont été fixées telles que le décalage en fréquence par rapport à la situation en champ nul est égal à 54 MHz et 6 MHz.

La figure 3.9 - a nous apporte des renseignements sensiblement identiques à ceux de la figure 3.8. Cependant, nous pouvons obtenir beaucoup plus d'informations en s'intéressant à la figure 3.9 - b. En effet, nous pouvons observer en premier lieu qu'il existe des zones étendues correspondant à un champ d'environ 0,2 mT (en rouge sur la figure). Ces zones, bien qu'éloignées des parois de domaines, possèdent un champ non nul. Cela indique que, dans ce secteur de film

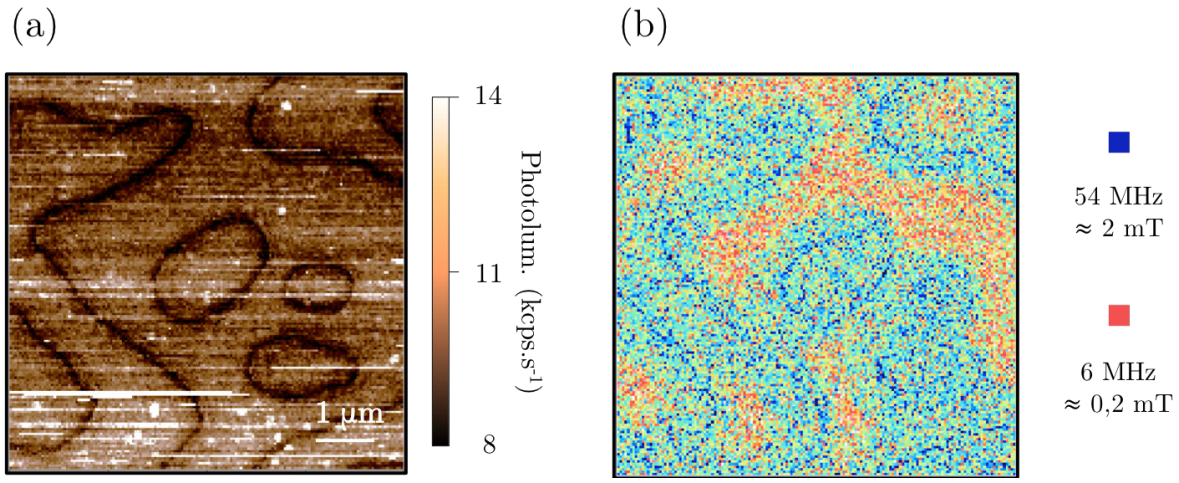

Figure 3.9 : (a) Imagerie de luminescence d'une zone du film continu. Comme dans la figure 3.8, nous observons la présence de parois, caractérisée par une baisse de la luminescence. (b) Nous réalisons une carte iso-champ pour la même zone, en envoyant deux fréquences micro-ondes pour les deux cartes de luminescence que l'on soustrait ensuite. Les deux fréquences sont telles que le décalage Zeeman par rapport à la situation en champ nul sont 54 MHz et 6 MHz. Cette imagerie nous permet de repérer les zones où le champ est très faible (rouges). Par ailleurs, nous remarquons la présence de lignes très fines en bleu foncé. Ces zones, très localisées, représentent les endroits où le champ est exactement tel que le décalage en fréquence correspond à un champ de 2 mT. Enfin, le bleu clair correspond aux zones où le champ est différent de ces deux valeurs.

continu, le champ minimum observé est non nul. Ceci est dû à la proximité des parois entre elles, empêchant ainsi la diminution du champ magnétique loin de celles-ci. En outre, nous observons des zones très fines (en bleu foncé sur la figure), qui correspondent à un champ magnétique résonant avec un décalage de fréquence des micro-ondes de 54 MHz. Cela correspond à des champs d'environ 2 mT. La finesse de ces zones traduit les forts gradients au niveau des parois de domaines, en bon accord avec l'observation de la diminution de la photoluminescence sur les figures 3.8 et 3.9 - a. Enfin, les secteurs apparaissant en bleu clair / vert sur la figure correspondent à des champs différents des deux valeurs particulières précédemment évoquées.

La première image (figure 3.8) nous a permis d'attester de la présence de parois de domaines dans (Ga,Mn)(As,P) et ainsi confirmer l'imagerie réalisée préalablement avec un nanodiamant contenant plusieurs centres NV. La présence de champs forts a permis ce type d'imagerie. Si nous restons avec des hauteurs de vol similaires, l'amplitude des champs ressentis par le centre NV restera similaire. Ainsi, connaissant cette caractéristique pour notre échantillon, nous sommes maintenant capables d'identifier la présence de parois de domaines magnétique à l'aide d'une simple imagerie de photoluminescence. Cette méthode, bien que très intéressante car rapide, ne permet pas d'obtenir autre chose que le positionnement des parois. Dans ce cadre, nous avons réalisé l'imagerie iso-champ d'un secteur similaire (figure 3.9). Cette imagerie a permis d'obtenir une idée des champs mis en jeu. La présence d'un champ non nul sur toute la zone

est une information qui n'était pas accessible avec une simple image de luminescence.

En conclusion, nous avons réalisé pour la première fois une expérience d'imagerie magnétique à l'aide d'un centre NV unique à température cryogénique. Cette expérience, bien qu'extrêmement enrichissante et prometteuse, n'a pas permis de réellement répondre aux questions sur le matériau évoquées dans le début de ce chapitre. Il est donc nécessaire de réaliser de l'imagerie quantitative de champ magnétique, ce que nous présenterons dans le paragraphe suivant.

3.3.3 Imagerie d'une paroi de domaines magnétiques dans (Ga,Mn)(As,P)

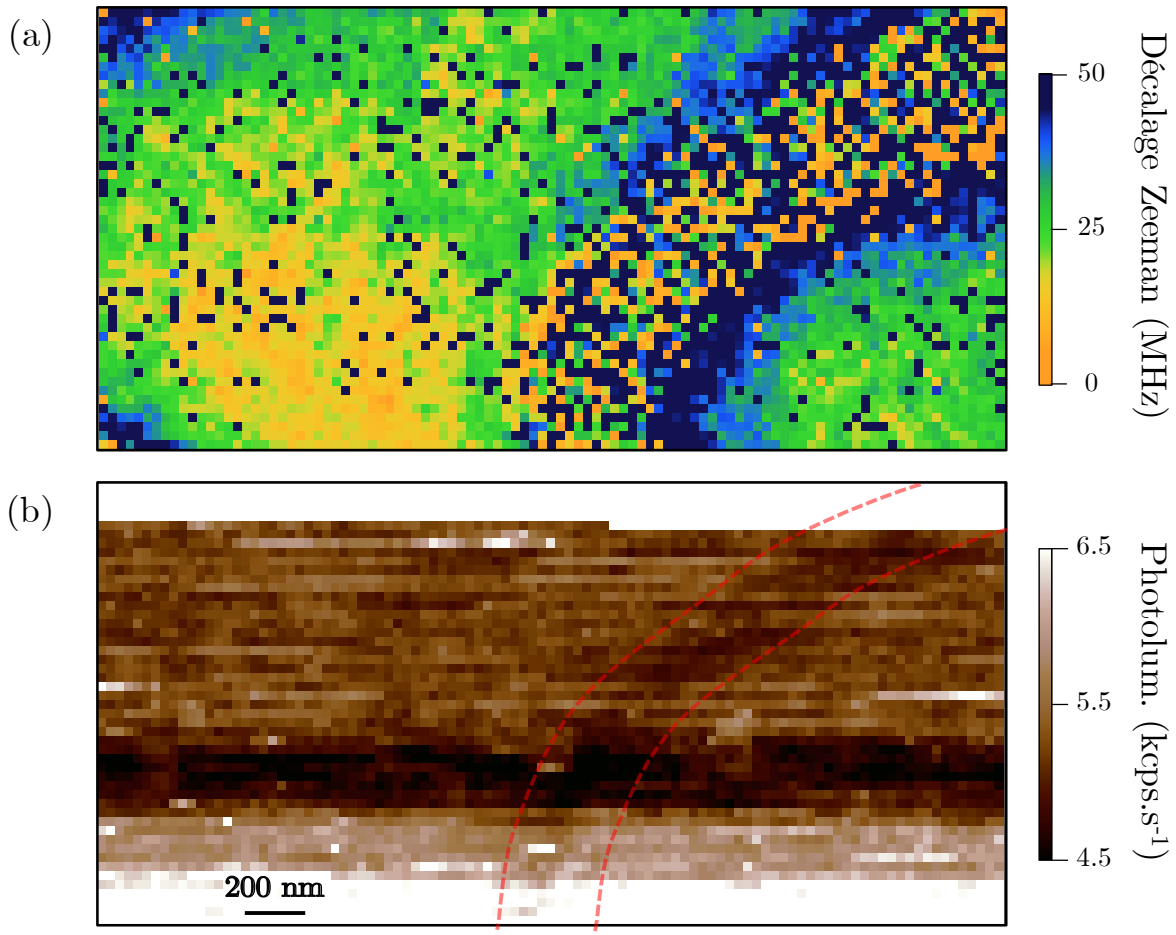

Figure 3.10 : (a) Cartographie quantitative du décalage Zeeman de l'échantillon de (Ga,Mn)(As,P) dans la zone de film continu. On observe effectivement la présence d'une paroi. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure d'imager correctement la structure de celle-ci. Cela est probablement dû à la présence de champs forts, supérieurs à 2 mT. On observe aussi des zones de champ plus faible (vert clair) voire nul (jaune), ainsi que deux bords de parois dans les coins gauches de l'image. (b) Image de photoluminescence moyenne correspondante. Nous percevons une zone (délimitée par les pointillés rouges) où la luminescence baisse, correspondant à un régime de champs forts, en accord avec ce qui est observé sur la figure a. Nous pouvons observer par ailleurs des fluctuations de luminescence intrinsèques à la pointe utilisée et probablement dues à des variations de la distance entre le centre NV et l'échantillon.

Comme nous l'avons souligné préalablement, il est intéressant de pouvoir accéder à la structure interne des parois de domaine. La taille de celles-ci (c'est-à-dire la distance caractéristique sur laquelle l'aimantation varie entre deux domaines magnétiques à aimantation opposée) dans des échantillons de (Ga,Mn)As à aimantation perpendiculaire est de l'ordre de la dizaine de nanomètres [158]. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser un magnétomètre avec une bonne résolution spatiale, ce qui est le cas de notre système expérimental [136].

Dans un premier temps, nous nous sommes donc placés sur la partie en film continu de l'échantillon. Afin de cartographier le champ magnétique produit par une paroi de domaines, nous réalisons une image magnétique complète comme décrit dans le chapitre précédent (§ 2.5.1). Pour cela, nous enregistrons un spectre ODMR complet en chaque pixel de la zone étudiée. L'ajustement de ce spectre par une fonction gaussienne fournit la valeur du décalage Zeeman lié au champ magnétique B_{NV} en ce point. Cela permet alors de reconstruire la carte magnétique présentée figure 3.10 - a. Nous pouvons également représenter, pour cette même zone, la luminescence moyenne du centre NV par pixel. La zone de champs forts (encadrée par les pointillés rouges) apparaît alors plus sombre, traduisant la présence d'une paroi (figure 3.10 - b). Comme nous l'avons vu sur la figure 3.8, nous sommes en effet dans une situation où le champ magnétique au niveau d'une paroi est assez intense pour abaisser la luminescence du centre NV. Notons également que cette image présente des variations lentes de photoluminescence, correspondant probablement à des faibles variations de la distance entre le centre NV et la surface de l'échantillon. Ces variations masquent en partie la chute de photoluminescence induite par le champ magnétique intense issu de la paroi de domaines.

Il y a lieu de commenter ces images. Nous observons effectivement une structure de champ particulière (figure 3.10 - a) à l'endroit de la paroi. Si l'on regarde dans le détail, on s'aperçoit qu'aux abords de la paroi le champ magnétique devient assez important (équivalent à un décalage de 50 MHz environ). Au centre de la paroi cependant, les valeurs de décalage Zeeman observées sont aléatoires. Ceci est un artefact de notre expérience et signifie qu'il n'y a plus de raie ODMR observable sur le spectre mesuré pour ces pixels. L'explication de cette constatation rejoint l'observation de la diminution de la luminescence du centre NV au niveau des parois (figure 3.10 - b). En effet, au niveau des parois de domaines, le centre NV est soumis à un champ orthogonal trop intense. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent (§ 2.5.3), cela a pour conséquence un mélange des sous niveaux d'énergie du niveau fondamental du spin électronique du centre NV. Le contraste d'une expérience d'ODMR diminue alors jusqu'à devenir nul. Nous sommes ici dans cette situation.

Ainsi, il n'a pas été possible de réaliser l'imagerie complète de la structure d'une paroi de domaines magnétiques dans (Ga,Mn)(As,P). Pour répondre à ce problème, une solution consiste à réaliser l'imagerie avec un centre NV plus éloigné de l'échantillon. Cela est accessible en utilisant une pointe avec une hauteur de vol plus élevée. Il peut être également intéressant de travailler

à distance contrôlée de l'échantillon [164]. Nous pouvons notamment utiliser les techniques développées pour la microscopie à force magnétique pour travailler à hauteur constante.

Nous avons donc présenté dans ce paragraphe l'imagerie quantitative de champ magnétique d'une paroi de domaines. Nous avons mis en œuvre le repérage de la présence des parois par imagerie en régime de champs forts dans l'optique de gagner du temps de mesure. Nous avons ensuite réalisé une cartographie de cette zone. Nous n'avons pas été en mesure de déterminer la structure interne de la paroi. Cependant, ce travail, extrêmement encourageant, a répondu à de nombreuses problématiques concernant l'imagerie quantitative à température cryogénique. Les solutions pour contrer le problème rencontré sont accessibles et seront implémentées prochainement.

3.4 Mesure de l'aimantation locale M_S d'une piste de (Ga,Mn)(As,P)

Les importants progrès techniques réalisés, passant notamment d'une imagerie à plusieurs centres NV à une imagerie à centre unique, n'ont pas permis d'extraire d'information quantitative sur la structure interne des parois de domaines à cause d'un champ de fuite trop intense. Ils laissent tout de même entrevoir les possibilités offertes par notre système de microscopie magnétique à centre NV à température cryogénique. En particulier, l'approche quantitative est complètement envisageable dans des zones de champ plus faible.

Une importante question concernant les semiconducteurs ferromagnétiques subsiste, à savoir si l'aimantation à saturation, reliée ici à la concentration locale des atomes de manganèse, est homogène. Afin de répondre à cette question, nous avons utilisé une mesure basée sur l'imagerie quantitative de bords de pistes magnétiques, qui génère des champs bien plus faibles que les parois magnétiques.

3.4.1 Présentation de la technique

La technique présentée ici a été développée lors de la thèse de T. Hingant [39] et a permis notamment la mesure de la densité surfacique de moments magnétiques I_S dans des nanostructures ferromagnétiques à aimantation perpendiculaire avec une résolution spatiale améliorée par plusieurs ordres de grandeur vis-à-vis des techniques préexistantes [159]. Cette technique utilise la mesure directe par le centre NV du champ de fuite induit par un changement local d'aimantation (en général au niveau d'un bord de piste magnétique). Nous allons donc présenter dans un premier temps la structure du champ magnétique produit par un bord de piste et le moyen de remonter à I_S dans le matériau.

Nous considérons, dans un modèle à une dimension, une pavé d'aimantation hors plan, uniforme et infini dans la direction y. Nous le considérons également infini dans la direction $-x$. Le pavé, d'épaisseur t, s'arrête en $x = 0$. L'aimantation à saturation est notée M_S, ce

qui permet d'écrire $I_S = M_S t$. Pour calculer le champ produit par une telle structure, deux approches sont possibles. L'une consiste à se baser sur le calcul du champ produit par des boucles locales de courant, notamment utilisée dans la référence [90]. L'autre approche consiste à considérer les moments magnétiques comme des charges placées aux extrémités de ce moment magnétique. C'est cette dernière que nous allons utiliser pour calculer le champ produit par une telle structure d'aimantation.

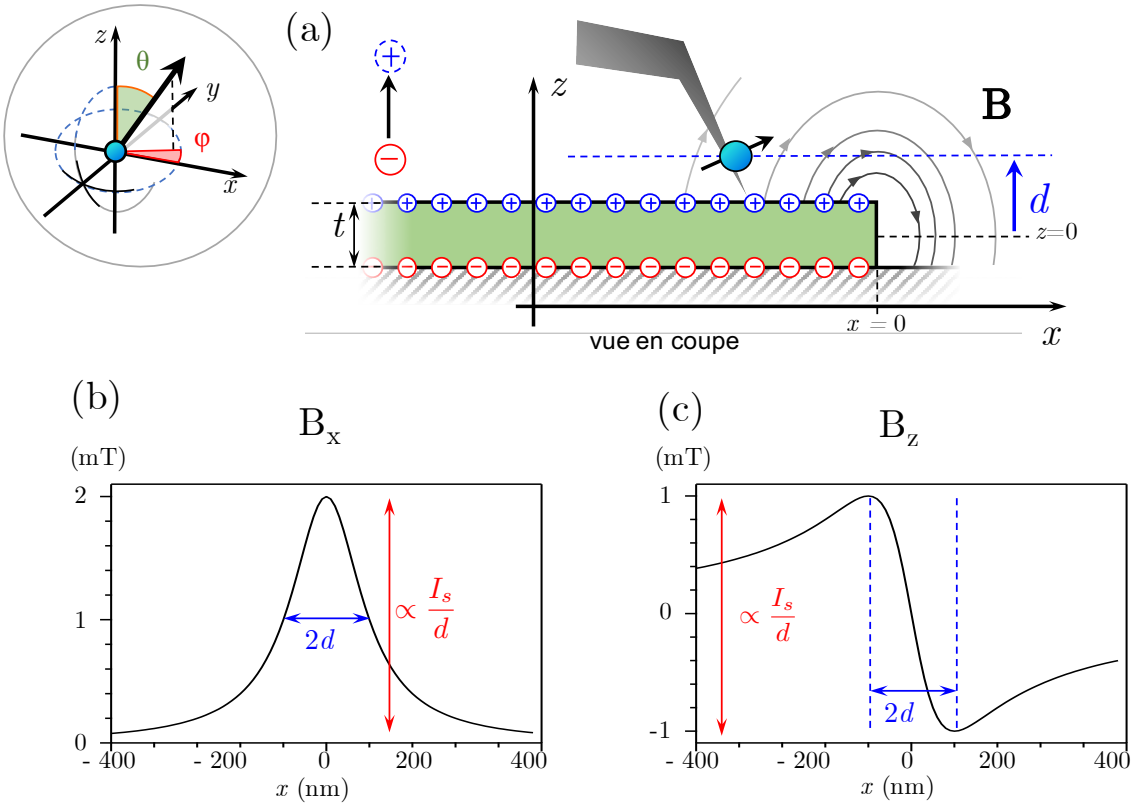

Figure 3.11 : (a) Représentation de l'échantillon magnétique. Les moments magnétiques dans le matériau peuvent être représentés, de façon similaire à l'électrostatique, par des charges de signes opposés. Cette structure ne produit du champ qu'en bord de piste, détectable par le centre NV. (b) et (c) Nous traçons les deux composantes du champ magnétique produit par le bord ($x = 0$) d'une piste magnétique avec $M_S = 20$ kA.m^{-1}, $t = 50$ nm et ressenti à une distance $d = 100$ nm. On s'aperçoit que l'étude de ces deux composantes permet de remonter à la densité surfacique de moments magnétiques I_S. Par ailleurs, cette technique permet de mesurer la hauteur de vol d du centre NV, caractéristique essentielle du dispositif de mesure.

Nous sommes alors dans une situation magnétique équivalente à son pendant électrostatique, à savoir un condensateur magnétique. Nous avons donc deux surfaces chargées de signes opposés placées en $z = -t/2$ et $z = +t/2$ et de charges $+M_S$ et $-M_S$ respectivement, comme représenté sur la figure 3.11 - a. Ainsi, de la même façon qu'un condensateur plan en électrostatique, le système décrit ici crée un potentiel magnétique V tel que :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{M_S}{4\pi}\int_{\mathbf{r}'\in\mathcal{S}_{+t/2}} \frac{\mathrm{d}S}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \frac{M_S}{4\pi}\int_{\mathbf{r}'\in\mathcal{S}_{-t/2}} \frac{\mathrm{d}S}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}.$$

En utilisant alors la relation $\mathbf{B} = -\nabla V$, nous obtenons alors les deux composantes de $\mathbf{B}$ selon x et z, le champ ne dépendant pas et n'ayant pas de composante suivant y, pour des raisons de symétrie :

$$B_x(x,z) = \frac{\mu_0 M_S}{4\pi}\ln\left(\frac{x^2+(z+\frac{t}{2})^2}{x^2+(z-\frac{t}{2})^2}\right)$$

$$\text{et } B_z(x,z) = \frac{\mu_0 M_S}{2\pi}\left[\arctan\left(\frac{x}{z+\frac{t}{2}}\right) - \arctan\left(\frac{x}{z-\frac{t}{2}}\right)\right].$$

Il est donc extrêmement intéressant de disposer d'une formule analytique pour décrire le champ produit par la structure décrite ci-dessus. Ces formules démontrent que pour x qui tend vers $-\infty$, les deux composantes tendent vers 0. Le système décrit ici ne présente donc du champ magnétique que sur les bords, c'est-à-dire aux alentours de $x = 0$. Il est également essentiel de remarquer que ces deux expressions dépendent de la valeur de l'aimantation à saturation. Le but de notre expérience est alors de remonter à I_S par la mesure locale et quantitative du champ magnétique en bord de piste. Par ailleurs, dans le cadre de notre expérience, le centre NV se déplace à une distance d de l'échantillon. Ainsi, nous cherchons à connaître le champ magnétique produit par des structures d'aimantation perpendiculaires au plan de l'échantillon pour des coordonnées (x,y,d). Dans cette configuration, les expressions ci-dessus dépendent directement et assez logiquement de la distance d entre le centre NV et la surface de l'échantillon magnétique (figures 3.11 - b et c). Ceci va nous permettre, comme discuté dans la section 2.4.2, de remonter à la hauteur de vol d, caractéristique essentielle de notre sonde magnétique.

3.4.2 Mise en œuvre

Afin de réaliser cette imagerie, nous avons donc placé l'échantillon de (Ga,Mn)(As,P) dans le cryostat. Nous avons utilisé une pointe en diamant contenant un centre unique, fournie par la société QZabre, en tant que sonde magnétique. Nous nous sommes placés sur une piste, perpendiculaire à l'antenne lithographiée (figure 3.12 - a). Il est essentiel pour cette technique de disposer de pistes magnétiques. Nous avons réalisé une imagerie spatialement très résolue, chaque pixel étant espacé de 16 nanomètres avec le suivant. Pour chaque pixel, nous envoyons une liste de fréquences micro-ondes en récoltant la luminescence, réalisant ainsi un spectre d'ODMR pour chaque pixel de l'image. On obtient donc en premier lieu une image de luminescence (figure 3.12 - b) et simultanément une image de topographie (figure 3.12 - c).

Pour obtenir l'image présentée figure 3.13 - a, nous réalisons un ajustement par une gaussienne de la raie observée sur l'expérience d'ODMR pour chaque pixel. L'image présentée figure

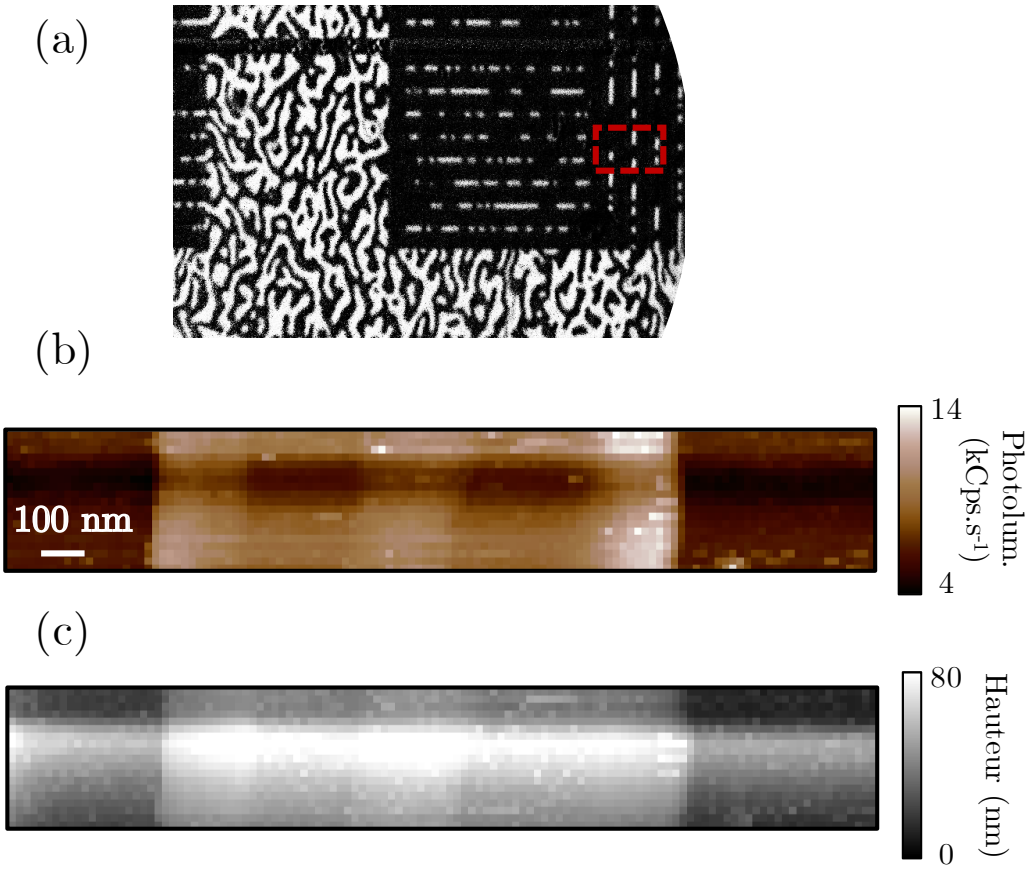

Figure 3.12 : (a) Imagerie Kerr. La zone étudiée en microscopie NV est représentée par le carré en pointillés rouges. (b) Imagerie de luminescence à 4 Kelvins de la pointe pour chaque pixel de la carte. Chaque pixel fait 16 nm^2. La largeur de la piste est égale à un micromètre. (c) Image de topographie acquise simultanément. La piste a pour épaisseur environ 50 nanomètres.

représente alors la fréquence centrale du spectre, correspondant alors à un décalage Zeeman par rapport à la raie à champ nul. Dans la figure 3.13, on présente des spectres réalisés pour deux pixels différents. Dans la figure 3.13 - b, on présente un spectre équivalent à celui réalisé sans échantillon magnétique, indiquant l'absence de champ magnétique dans cette zone de l'échantillon. Dans la figure 3.13 - c, nous sommes au contraire dans une situation dans laquelle le centre NV placé au bout de la pointe en diamant est soumis à un champ magnétique provenant de l'échantillon. La mesure du décalage en fréquence entre la position de la raie dans ce cas et celle dans la situation à champ nul permet d'obtenir une quantité proportionnelle au champ magnétique projeté sur l'axe du centre NV, au niveau de celui-ci.

Il s'agit de la première imagerie quantitative à température cryogénique du champ magnétique produit par une piste à l'aide du magnétomètre à centre NV développé dans le cadre de ma thèse. Outre cette réussite expérimentale, il est possible d'extraire des informations sur l'échantillon étudié. Ayant deux bords de piste, on s'attend à mesurer la réponse du centre NV

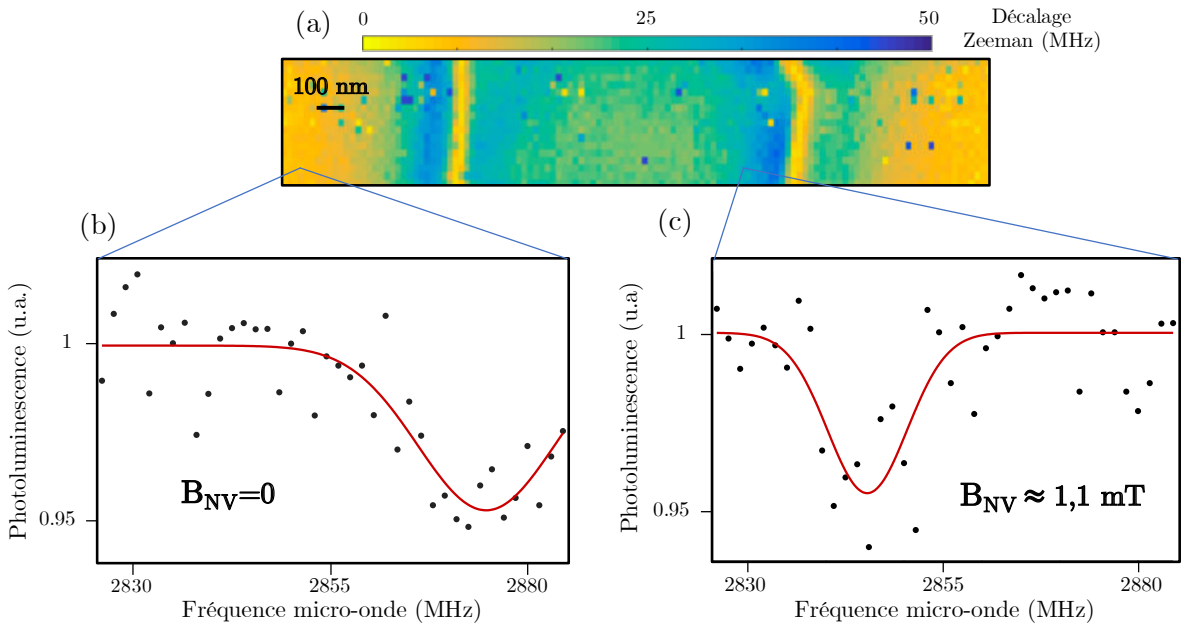

Figure 3.13 : (a) Imagerie quantitative de (Ga,Mn)(As,P) à température cryogénique. Chaque pixel (16 nm x 16 nm) correspond à un spectre d'ODMR complet. Un ajustement des données par un gaussienne permet d'obtenir la fréquence centrale de la raie du centre NV. Le décalage Zeeman atteint une valeur légèrement supérieure à une quarantaine de MHz, correspondant environ à 1,5 mT. (b) On présente un spectre et son ajustement par une gaussienne pour un pixel situé loin des structures de champ magnétique. (c) Lorsqu'on réalise le même spectre sur la piste, on observe un décalage de la raie correspondant à la présence d'un champ magnétique, ici d'environ 1,1 mT.

à une somme de deux champs de fuite :

$$\mathbf{B}_{tot} = \mathbf{B}_G + \mathbf{B}_D,$$

où B_G et B_D sont les champs produits par les deux bords distincts de la piste. Ici, la situation est symétrique et on a alors $\mathbf{B}_G(x = -l/2) = -\mathbf{B}_D(x = +l/2)$, si la piste a une largeur l dans la direction x.

D'une part, on s'aperçoit que loin des pistes magnétiques, le champ magnétique est nul comme attendu. Par ailleurs, on observe, au niveau des bords de piste, des variations rapides du champ magnétique projeté sur l'axe du centre NV (B_{NV}). Comme nous l'avons présenté dans cette section, l'unique source de champ magnétique se situe au niveau des bords de piste. Il est donc aisé d'expliquer la présence de ces structures de champ. Cependant, on observe que le champ B_{NV} passe par une valeur nulle au niveau des bords. Ceci s'explique par le fait que, dans ces zones, le champ tourne fortement, comme représenté schématiquement sur la figure 3.11. Ainsi, lorsque le champ magnétique est orthogonal à l'axe de quantification du centre NV, le décalage en fréquence Δf_{NV} et donc B_{NV} sont nuls. Enfin, on s'aperçoit que le champ

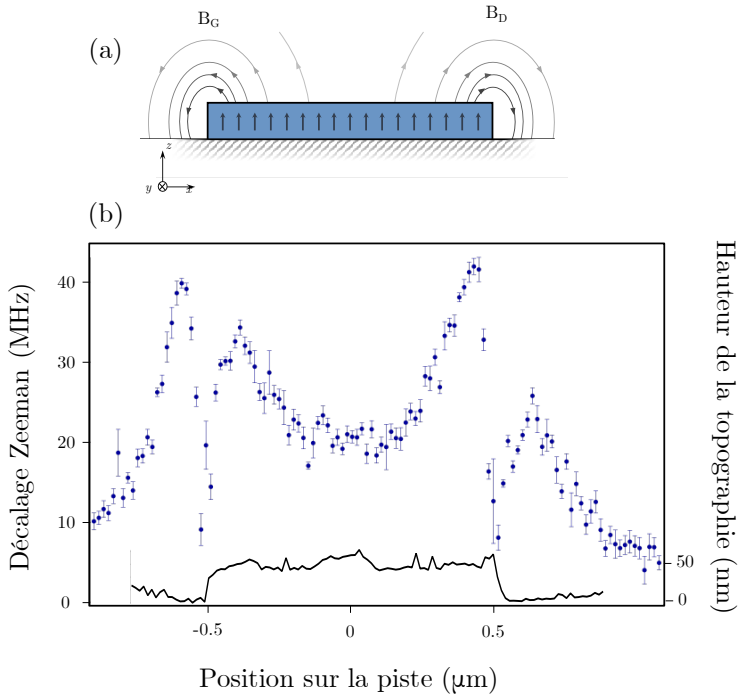

Figure 3.14 : (a) Représentation schématique d'une coupe de piste magnétique. Le champ magnétique produit par une situation de ce type provient de chacun des deux bords de la piste. Pour une piste parfaitement symétrique, les champs gauche B_G et droit B_D sont parfaitement symétriques. (b) On présente le décalage Zeeman (en MHz) pour chaque pixel d'une coupe perpendiculaire à la direction de la piste. On voit qu'effectivement le champ est produit par les deux bords de piste.

magnétique au centre de la piste est non nul. En effet, comme présenté sur la figure 3.11 - c, le champ magnétique produit par un bord de piste ne s'annule pas rapidement pour la composante B_z. Ainsi, si notre centre NV est majoritairement sensible à la composante B_z, le champ produit par les deux bords de piste ne sera pas nul au centre de celle-ci. Cela dépend bien évidemment de la hauteur de vol et de l'aimantation à saturation dans le matériau.

Pour mettre en œuvre la technique présentée au paragraphe précédent, nous réalisons une coupe sur l'image présentée figure 3.12. Comme attendu et discuté précédemment, le champ produit par les bords de piste (figure 3.14 - a) se retrouve sur le décalage Zeeman Δf_{NV} du centre NV, présenté figure 3.14 - b. Il est *a priori* curieux de constater une asymétrie dans le décalage Zeeman entre les deux bords de piste, étant donné que le champ produit par chaque bord est identique. Cette différence provient en fait de la topographie de la piste. En effet, comme représenté figure 3.15, le centre NV peut être décalé par rapport au point de contact de la pointe AFM avec l'échantillon. La trajectoire du centre NV est alors décalée elle aussi par rapport à la topographie. Dans cette situation, lors de la première rencontre de la pointe AFM avec l'échantillon, le centre NV monte et se retrouve plus loin des structures magnétiques. Au contraire, lors de la descente de la pointe, le centre NV se retrouve alors beaucoup plus proche de la piste magnétique qu'auparavant, ce qui est à l'origine de l'asymétrie observée.

Pour remonter à la hauteur de vol et surtout à l'aimantation dans le matériau, il faut procéder à une procédure d'ajustement des données. Pour cette procédure, nous prenons en compte la topographie de l'échantillon mesurée simultanément à la cartographie du champ magnétique. Ainsi, si on considère que la piste possède une largeur l, on cherche finalement à

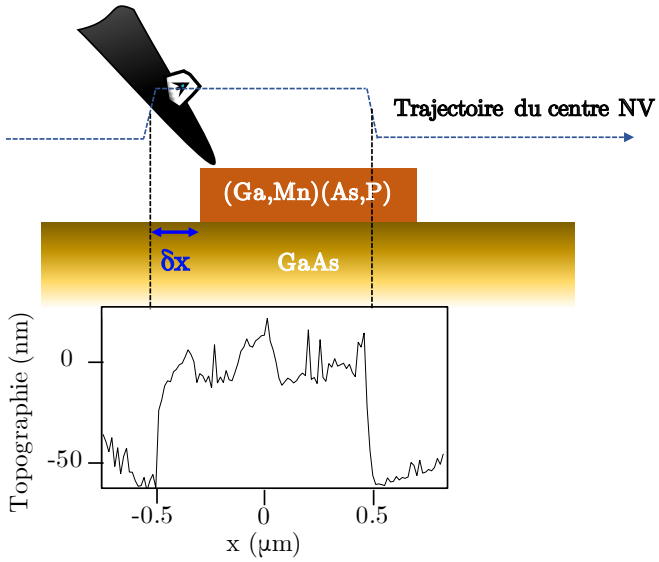

Figure 3.15 : La configuration de l'expérience rend nécessairement le résultat asymétrique. En effet, dû à la présence de la topographie, la trajectoire du centre NV est légèrement décalée par rapport à celle de la pointe AFM. Dans la représentation schématique présentée, on s'aperçoit que lorsque la pointe monte sur la piste, le centre NV est dans la situation où il est le plus éloigné de la piste. Au contraire, lorsqu'elle descend de la piste, le centre NV est plus proche de la source du champ magnétique et nous observons par conséquent un déplacement Zeeman plus grand.

simuler le champ

$$\mathbf{B}(x) = -\mathbf{B}_{\text{bord}}(x - l/2, z = d + \text{topo}(x)) + \mathbf{B}_{\text{bord}}(x + l/2, z = d + \text{topo}(x)),$$

où la fonction topo(x) correspond au profil mesuré par AFM.

Après avoir calculé le champ $\mathbf{B}$, on prend en compte la réponse du centre NV à celui-ci en recherchant les valeurs propres de l'Hamiltonien avec effet Zeeman introduit au chapitre 1 :

$$\mathcal{H} = hDS_Z^2 + hE(S_X^2 - S_Y^2) + g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S},$$

où (X,Y,Z) sont les coordonnées dans la base du défaut (Z est porté par $\mathbf{u}_{NV}$). Les quatre paramètres associés au centre NV qui interviennent dans cet Hamiltonien sont D, E, θ et ϕ. D et E sont mesurés en réalisant une expérience d'ODMR. Il faut noter qu'il est important de réaliser cette expérience à température cryogénique étant donné que ces paramètres varient légèrement avec la température [165]. Le couple (θ,ϕ) est lui mesuré en utilisant la procédure décrite dans le chapitre 2. Les valeurs propres du Hamiltonien sont obtenues en le diagonalisant numériquement, ce qui donne sans approximation la position en fréquence $f_\pm$ des résonances magnétiques, que l'on peut directement comparer aux données expérimentales. Notons que nous choisissons généralement de tracer la position relative d'une transition $|f_\pm - D|$, ce qui est proche du déplacement Zeeman Δf_{NV} et se compare quasi-directement au champ en divisant par $\gamma_{NV}/2\pi = 28$ MHz/mT.

La procédure consiste à comparer la simulation du décalage en fréquences aux données expérimentales en faisant varier différents paramètres dans le calcul. La stratégie d'obtention d'une valeur de M_S s'est déroulée en plusieurs étapes. En effet, cette expérience était la toute première d'imagerie quantitative réalisée à basse température avec cette pointe en diamant.

Dans ce cadre, nous ne connaissions pas la hauteur de vol pour la pointe utilisée, ni le décalage δx entre le point de contact de la pointe et la position du centre NV selon l'axe de la coupe de la piste magnétique. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, la mesure de l'orientation du centre NV par rapport aux axes de l'échantillon contient également une incertitude, en particulier concernant la connaissance de l'angle ϕ. Dans un premier temps, nous avons donc laissé de nombreux paramètres variables, à savoir les paramètres liés au centre NV (d, δx, θ et ϕ) et l'aimantation à saturation, relative au matériau, M_S. Sans connaissance des autres paramètres, nous avons seulement choisi des bornes pour les valeurs des deux angles. Dans les faits, nous avons laissé varier θ de $\pm$ 3° et ϕ de $\pm$ 20°.

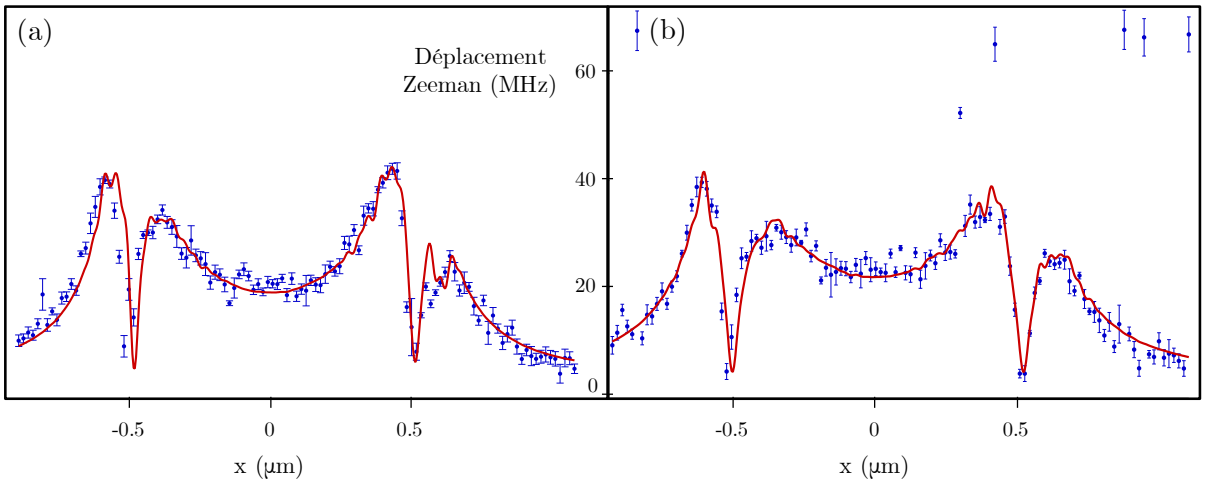

Figure 3.16 : (a) et (b) Ajustements effectués sur les données du décalage Zeeman pour deux coupes distinctes réalisées perpendiculairement à la direction de la piste. Les variations locales de l'ajustement correspondent à la prise en compte de la topographie enregistrée simultanément aux données de luminescence. Pour certaines des coupes, des pointes aberrants ont été ignorés lors de la procédure d'ajustement. Les valeurs obtenues pour les différents paramètres sont (a) : $d = 74{,}4$ nm et $M_S = 28{,}8$ kA.m^{-1} et (b) : $d = 102{,}3$ nm et $M_S = 34{,}4$ kA.m^{-1}.

Nous avons utilisé 16 coupes perpendiculaires à la piste magnétique, obtenues lors de la même expérience d'imagerie (présentée figure 3.13), et séparées chacune par 16 nanomètres. Les figures 3.16 - a et 3.16 - b présentent le résultat de l'ajustement pour deux lignes différentes. Les autres ajustements sont très similaires. La courbe rouge, correspondant à l'ajustement, présente des fluctuations assez rapides. Elles correspondent en fait à la prise en compte de la topographie de l'échantillon enregistrée simultanément lors de l'imagerie quantitative. On peut également voir, sur la figure 3.16 - b, que certains points sont aberrants. Ils correspondent en réalité à un problème lors de l'ajustement des données de l'ODMR correspondant au pixel considéré. Étant donné le bruit observé et le peu de contraste sur les spectres en chaque point, il suffit d'une légère fluctuation de la luminescence (due par exemple à une modification passagère de l'état de charge du centre NV ou bien à un léger changement de la distance de la pointe AFM

à l'échantillon, modifiant par-là même l'intensité de photoluminescence) lors d'une acquisition de spectre pour ne plus être en mesure de réaliser l'ajustement de la raie d'ODMR par une gaussienne. Ces points n'ont donc pas été pris en compte pour réaliser l'ajustement des données présenté ci-dessus.

Toujours dans l'optique d'extraire des informations quantitatives de ces données, nous avons donc collecté les estimations de chacun des paramètres par les ajustements pour chacune des 16 lignes de coupe étudiées. Nous présentons, dans le tableau 3.1, la moyenne et l'écart type obtenus sur ces seize ajustements. Notons que les valeurs des angles θ et ϕ dans ce tableau ne correspondent pas aux valeurs présentées pour la mesure de l'orientation sur la figure 2.11. En effet, les angles sont ici exprimés dans le repère de l'échantillon, différent de celui imposé par les bobines supraconductrices. Un changement de repère a donc été effectué.

Paramètres de l'expérience	Limites sur l'ajustement	Valeur moyenne et écart type sur les 16 coupes
θ	$\pm$ 3°	125,8 $\pm$ 1,6°
ϕ	$\pm$ 20°	355,9 $\pm$ 2,0°
Hauteur de vol (d)	Aucune	84,3 $\pm$ 11,7 nm
Décalage NV - pointe (δx)	Aucune	32,0 $\pm$ 9,0 nm
Aimantation à saturation (M_S)	Aucune	30,5 $\pm$ 2,1 kA.m^{-1}

Table 3.1 : Tableau présentant la valeur moyenne et l'écart type obtenu pour les différents paramètres de l'expérience à l'issue des ajustements des seize coupes.

Ce que nous pouvons retenir tout d'abord de ces données concerne les deux angles liés à l'orientation du centre NV. En effet, nous validons les deux valeurs à deux degrés près, malgré l'incertitude de mesure discutée préalablement. Nous sommes par contre dans une situation un peu plus compliquée pour les trois autres paramètres. En effet, nous pouvons observer des écarts types assez importants rendant l'interprétation de l'expérience délicate. Il est surtout *a priori* étonnant d'observer des variations si importantes concernant d et δx puisque ces paramètres, intrinsèques à notre sonde magnétique, ne sont pas censés varier d'une ligne à l'autre sur la même expérience d'imagerie. Cependant, lorsqu'on observe les données présentées notamment figure 3.16, la zone de variation forte du décalage Zeeman ne comporte que très peu de points. Or, ce sont ces zones-là qui permettent de différencier d et M_S, la largeur des variations étant proportionnelle à d et l'amplitude de ces variations à M_S/d.

Afin d'orienter notre stratégie vers l'obtention d'une statistique sur l'aimantation à saturation M_S uniquement, nous avons donc fixé tous les autres paramètres à leur valeur moyenne

obtenue ci-dessus. On présente, sur la figure 3.17 - a, le résultat du nouvel ajustement réalisé pour la coupe de la figure 3.16 - a. Sur le figure 3.17 - b, on présente la dispersion des valeurs de l'aimantation à saturation M_S. Nous avons obtenu $M_S = 30{,}9 \pm 1{,}5$ kA.m^{-1}. Ce résultat présente un écart type inférieur à la première approche envisagée qui consistait à laisser tous les paramètres libres. Ceci valide donc *a posteriori* notre démarche.

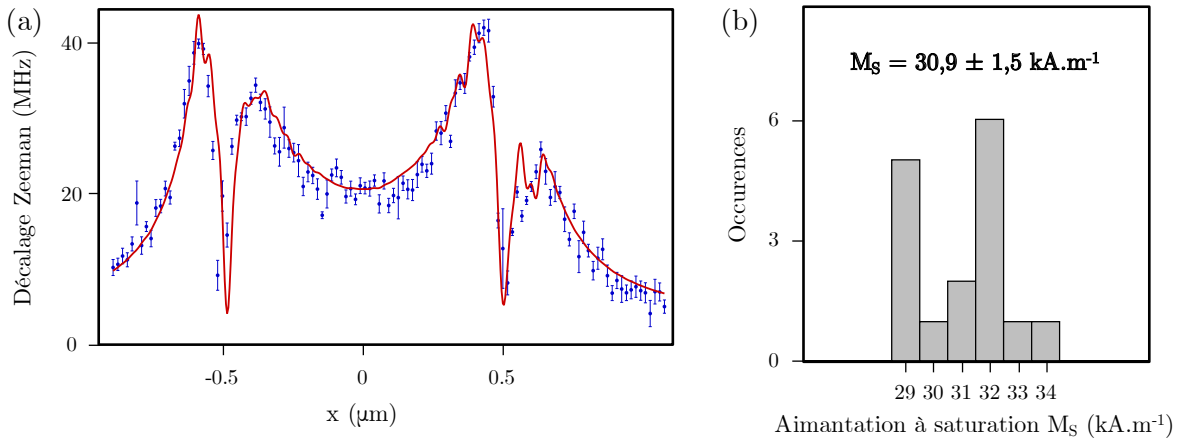

Figure 3.17 : (a) Ajustement pour la coupe présentée figure 3.16 - a réalisé en fixant tous les paramètres sauf M_S. On extrait $M_S = 31{,}9$ kA.m^{-1}. (b) Histogramme des différentes valeurs de l'aimantation à saturation M_S obtenues pour chacune des coupes. On obtient finalement $M_S = 30{,}9 \pm 1{,}5$ kA.m^{-1}.

Ainsi, à l'issue de cette étude, nous pouvons conclure sur plusieurs points. D'une part, il est extrêmement satisfaisant d'avoir réalisé la toute première imagerie quantitative d'un matériau magnétique à température cryogénique à l'aide d'un magnétomètre à centre NV. Nous avons par ailleurs réalisé l'imagerie de pistes magnétiques dans (Ga,Mn)(As,P) afin d'implémenter la technique développée par T. Hingant *et al.* [159]. La mise en œuvre de cette démarche a abouti à la confirmation de l'orientation du centre NV vis-à-vis des mesures présentées lors du chapitre 2. Par ailleurs, cela a permis de mesurer une hauteur de vol d'environ 84 nm, caractéristique essentielle lorsqu'on cherche à connaître la résolution spatiale de notre instrument. Tous ces éléments concernent la mise en œuvre pour la première fois d'une expérience de magnétométrie à l'aide de notre dispositif. Il est cependant essentiel de souligner que nous avons également été capables d'extraire une information quantitative. En effet, nous avons pu aboutir à une mesure de l'aimantation à saturation dans (Ga,Mn)(As,P) avec une excellente résolution spatiale. Dans ce cadre, nous pouvons donc raisonnablement conclure que l'aimantation à saturation dans l'échantillon de (Ga,Mn)(As,P) que nous avons étudié reste constante autour d'une valeur d'environ 30,9 kA.m^{-1}. Notre intervalle de confiance autour de cette valeur est de 1,5 kA.m^{-1}. En termes de densité surfacique de moments magnétiques, cela donne $I_S = 167 \pm 8$ μ_B.nm^{-2}, où μ_B désigne le magnéton de Bohr est environ égal à $9{,}274 \times 10^{-24}$ A.m^2.

Cette étude doit tout de même être critiquée. En effet, le défaut de cette expérience repose

sur le fait que nous réalisons simultanément la mesure de M_S et la caractérisation de notre sonde, notamment sa hauteur de vol. Cette mesure simultanée de ces deux paramètres dans des conditions difficiles (environnement cryogénique, taux de comptage faible, contraste ODMR faible, microscopie AFM instable) impacte fortement l'incertitude que nous observons sur ces deux grandeurs. Dans ce cadre, malgré une stratégie d'optimisation afin d'obtenir l'incertitude la plus faible sur notre mesure, nous ne sommes pas en mesure de confirmer ou infirmer totalement la constance de l'aimantation dans le matériau. Il serait ainsi extrêmement intéressant de caractériser en amont les paramètres inhérents à la pointe, éventuellement à température ambiante, avant de réaliser ces expériences de magnétométrie. La possibilité de réaliser ces caractérisations en amont est actuellement en développement.

Par ailleurs, il est possible d'étudier les variations locales de l'aimantation dans le film continu. Même si cette expérience n'a pas encore été réalisée, il est intéressant de discuter des ordres de grandeurs du phénomène pour savoir s'il est envisageable de réaliser cette mesure. Comme on peut le voir sur la figure 3.17 - b, les valeurs observées du M_S sur la piste présentent un écart type d'environ 2 kA.m^{-1}. Si nous supposons que cet écart type est effectivement lié à des variations d'aimantation [2], alors nous pouvons envisager des variations dans le film continu à peu près identiques. Nous nous trouvons alors dans une situation équivalente à un bord de piste de 50 nm présentant une aimantation de 2 kA.m^{-1}. Au vu de la distance de travail mesurée, le champ magnétique au niveau du centre NV sera au maximum entre 0,1 et 0,25 mT selon l'orientation du centre NV. Ces valeurs, bien qu'assez faibles, restent mesurables à l'aide de la technique de magnétométrie NV. Nous nous situerions cependant à la limite de sensibilité de notre dispositif. Cependant, en disposant d'une pointe présentant une distance de travail plus faible, il est très envisageable de réaliser cette expérience dans de bonnes conditions. En effet, avec une distance de travail de 30 nm environ, les champs observés au niveau du centre NV seront donc trois fois plus intenses et nous serions alors dans une situation confortable pour mesurer ces variations d'aimantation.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'utilisation pour la première fois de notre dispositif d'imagerie magnétique à l'aide du centre NV à température cryogénique. Ces premiers résultats, extrêmement prometteurs en soi, ont permis d'effectuer l'étude de (Ga,Mn)As, un semi-conducteur ferromagnétique dilué (DMS), qui présente des caractéristiques prometteuses en terme de transport de spin en vue de l'implémentation dans des dispositifs de mémoire en circuits intégrés. Cependant, comme tous les DMS pour le moment, il n'existe pas de ferromagnétisme dans ce matériau à température ambiante. Cela empêche dans les faits une utilisation

2. Si cet écart type est lié à la précision de notre mesure, alors les variations d'aimantation sont plus petites et nous ne sommes potentiellement pas dans la capacité de les observer avec la technique présentée précédemment.

directe de ce matériau dans des applications industrielles. Cependant, (Ga,Mn)(As,P) présente de nombreuses caractéristiques prometteuses qui en font un matériau de référence pour l'étude de la physique sous-jacente des phénomènes de transport et manipulation de spin dans les DMS.

L'étude dans ce chapitre a ainsi permis d'attester la constance locale de l'aimantation qui correspond à une incorporation homogène des atomes de manganèse, à l'origine du magnétisme. Il a été également possible de réaliser la détection de parois de domaines. Cependant, certaines contraintes nous ont empêché d'étudier la structure interne à la paroi dans l'optique de remonter aux interactions intrinsèques au matériau.

Une piste d'exploration utilisant notre technique peut également s'articuler autour du déplacement de parois. En effet, à l'aide d'impulsions de champ magnétique ou de courant, il est possible d'induire un déplacement de parois. L'étude à l'aide de la technique d'imagerie par extinction de fluorescence permettrait de repérer rapidement le déplacement de ces structures et ainsi repérer éventuellement les sites de piégeage et la dynamique du mouvement de paroi. Si des techniques comme l'imagerie MOKE sont plus aisées pour réaliser l'imagerie en temps réel, la mesure locale apportée par l'imagerie à l'aide du centre NV permettrait de sonder à l'échelle nanométrique les phénomènes mis en jeu dans ce déplacement et un éventuel piégeage.

Plus globalement, cette étude est très encourageante. En effet, cartographier pour la première fois le champ magnétique à température cryogénique à l'aide de notre sonde à centre NV a demandé un développement expérimental conséquent et permet d'être actuellement dans la capacité de cartographier d'autres échantillons et étudier d'autres phénomènes. Ce développement et ces résultats ouvrent donc de nombreuses perspectives en terme d'imagerie magnétique.

Chapitre 4

Étude de la relaxation de spin dans les nanodiamants, effets de surface et de température

Sommaire

4.1 Introduction 102

4.2 Relaxation du spin du centre NV dans les nanodiamants 103

4.2.1 Dispositif expérimental pour la mesure du temps de relaxation du centre NV 103

4.2.2 Dynamique du spin électronique du centre NV 106

4.3 Influence de l'environnement sur le temps de relaxation 109

4.3.1 Voies de relaxation du centre NV 109

4.3.2 Étude du T_1 pour les nanodiamants 111

4.4 Variation du T1 en fonction de la température 115

4.4.1 Modélisation du bruit magnétique produit par un bain de défauts paramagnétiques 115

4.4.2 Prise en compte de la température 117

4.5 Conclusion 119

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation du centre NV du diamant afin de réaliser des cartographies du champ magnétique statique. Cela nous a permis notamment de réaliser l'imagerie de parois de domaines magnétiques. Cependant, cette approche ne permet pas d'étudier des phénomènes à l'origine de champs magnétiques fluctuants de moyenne nulle, qui présentent néanmoins un intérêt important pour l'étude des systèmes d'électrons fortement corrélés [166].

Comme nous l'avons montré au premier chapitre, le centre NV peut être utilisé pour mesurer ces champs fluctuants. Cette méthode, basée sur la mesure du T_1, temps caractéristique de relaxation entre deux états du niveau fondamental du spin électronique du centre NV, a l'intérêt d'utiliser seulement des dispositifs optiques. Grâce aux propriétés intrinsèques du centre NV, elle permet notamment de sonder le bruit magnétique autour de la fréquence de transition du spin électronique du centre NV ($\sim$ 2,87 GHz).

En effet, la relaxation du spin électronique du centre NV est provoquée par des échanges d'énergie avec son environnement. Ainsi, si le centre NV se trouve à proximité de sources de bruit qui présentent une densité spectrale non nulle aux fréquences de transition entre les sous-niveaux du niveau fondamental du spin électronique du centre NV, les processus de transfert d'énergie s'en trouvent augmentés et nous pouvons donc observer une exaltation du taux de relaxation, phénomène détectable avec de simples moyens optiques. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, cela a été utilisé dans de nombreuses études aux objectifs variés.

L'étude d'Ariyatatne *et al.*, permettant de cartographier la conductivité électrique à l'échelle nanométrique [103], a notamment été réalisée dans une configuration de sonde magnétique, équivalente à celle présentée aux chapitres 2 et 3. Il est donc possible d'envisager de réaliser des cartographies de champs fluctuants avec des pointes fonctionnalisées par des nanodiamants ou également avec des pointes en diamant, à l'aide du système expérimental développé dans le cadre de ce travail de thèse. Pour réaliser ces mesures, il est nécessaire de maîtriser les mécanismes inhérents à la relaxation du spin électronique du centre NV. En effet, un centre NV soumis à des effets intrinsèques trop importants ne sera pas assez sensible pour réaliser la détection de champs magnétiques fluctuants. Ces études présentent en outre un intérêt fondamental concernant la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans les nanodiamants. La compréhension des mécanismes de relaxation est donc au centre des préoccupations de ce chapitre. Plusieurs études ont poursuivi ce but, à la fois dans le diamant massif [167–170] mais aussi dans les nanodiamants [20, 170].

Cependant, les processus provoquant la relaxation du centre NV au sein des nanodiamants ne sont pas encore complètement établis. En particulier, l'étude de la dépendance des processus de relaxation en fonction de la température n'a pas été réalisée. Ce chapitre vise donc à présenter

l'étude des processus de relaxation du centre NV au sien de nanodiamants et notamment leur dépendance à la température. Nous présenterons en premier lieu la méthode utilisée pour mesurer le T_1 du centre NV. Nous discuterons ensuite des différents mécanismes envisageables dans le cadre de notre étude. Les résultats obtenus nous permettront alors d'identifier les mécanismes mis en jeu et nous développerons donc enfin le modèle envisagé pour expliquer l'évolution du T_1 en fonction de la température.

4.2 Relaxation du spin du centre NV dans les nanodiamants

Le temps de relaxation longitudinal du spin électronique du centre NV, noté T_1, correspond au temps caractéristique de passage d'un état polarisé à un état à l'équilibre thermodynamique. Ce dernier est donc un mélange statistique des états $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = \pm 1\rangle$. En effet, dans le cadre de cette étude, les températures auxquelles est soumis le centre NV sont comprises entre 4,2 Kelvins et la température ambiante, soit 300 Kelvins environ. L'inégalité $k_B T \gg hD$ est toujours vérifiée, et, par conséquent, tous les états sont peuplés de façon identique à l'équilibre. On rappelle que $D \simeq 2{,}87$ GHz correspond au paramètre axial de clivage entre l'état $|0\rangle$ et les états $|\pm 1\rangle$. D'autre part, comme nous en avons discuté précédemment, le centre NV peut aisément être polarisé dans l'état $|0\rangle$ par excitation optique. Le temps de relaxation T_1 mesuré communément correspond donc au temps caractéristique de retour à l'état thermique à partir de l'état polarisé et c'est ainsi que nous procéderons dans la suite.

4.2.1 Dispositif expérimental pour la mesure du temps de relaxation du centre NV

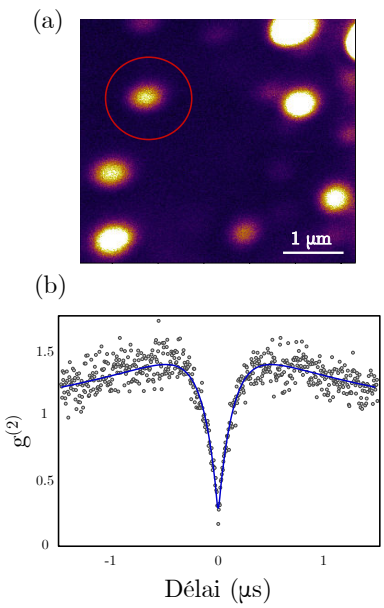

Figure 4.1 : (a) L'imagerie confocale des nanodiamants dispersés sur la lame permet la détection de ceux contenant un ou plusieurs centres NV. Une identification préalable vis-à-vis du taux de comptage détecté pour un nanodiamant permet de relier celui-ci au taux de comptage typique pour un centre unique à l'aide de notre dispositif et ainsi identifier les candidats probables. (b) Mesure de la fonction d'auto-corrélation pour le nanodiamant sélectionné. Si $g^{(2)}(0) < 0{,}5$, on obtient alors la confirmation du caractère unique de l'objet quantique étudié.

Dans le but d'observer des centres NV uniques, nous avons déposé à la tournette des nanodiamants faiblement dopés en centres NV sur une lame de quartz. Afin de repérer les nanodiamants pour pouvoir les caractériser dans divers environnements ou dispositifs expérimentaux, la lame a été marquée par une grille d'or fabriquée par lithographie optique, préalablement au dépôt de nanodiamants.

Un tel échantillon peut alors être caractérisé par le dispositif expérimental déjà présenté au chapitre 2. L'utilisation du microscope confocal permet alors de cartographier les nanodiamants contenant un ou plusieurs centres NV (figure 4.1 - a). À l'aide d'un dispositif d'interférométrie d'Hanbury Brown et Twiss, la mesure de la fonction de corrélation permet d'identifier ceux ne contenant qu'un seul centre (figure 4.1).

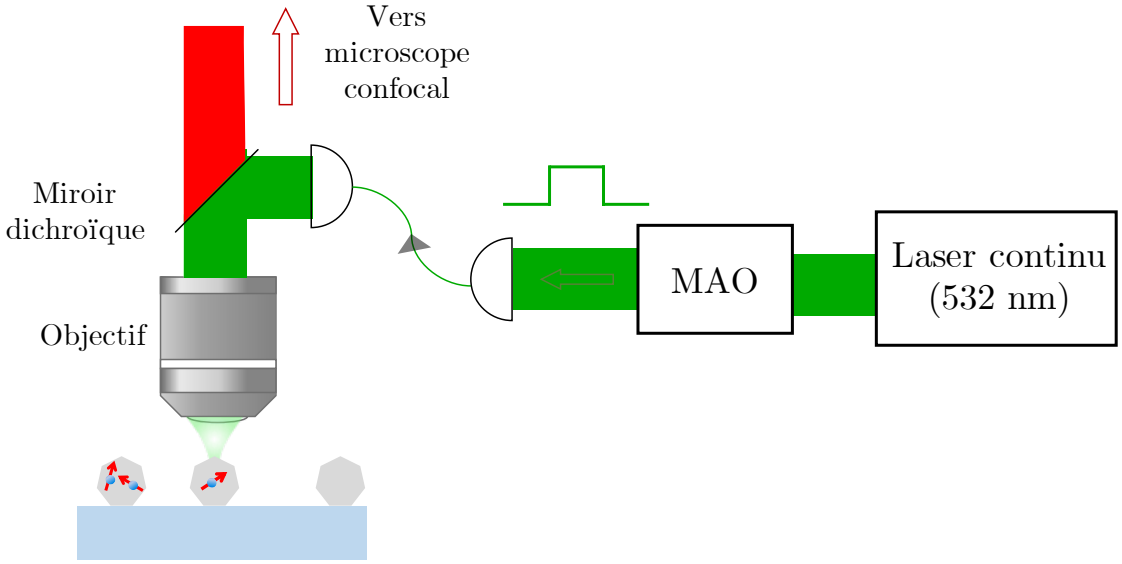

Figure 4.2 : Description schématique du dispositif expérimental utilisé pour la mesure du T_1. Ce dispositif est extrêmement proche du système utilisé aux chapitres précédents. Au système de microscopie confocale, on ajoute un modulateur acousto-optique (MAO) permettant de transformer un laser continu en impulsions de durées contrôlées et séparées dans le temps par un écart également maîtrisé. Ce dispositif permet d'exciter en temps réel le centre NV dans les nanodiamants. La collection du signal par une photodiode à avalanche permet, à l'aide d'une carte d'acquisition, le comptage résolu en temps des photons émis par le centre NV concerné.

On ajoute à ce dispositif un modulateur acousto-optique (MAO, AA Opto-Electronic MT200-A0,5-VIS). Ce modulateur permet d'obtenir des impulsions de lumière de durée choisie à partir d'un laser continu (figure 4.2). Le temps de montée et de descente de ce modulateur est de l'ordre de 10 ns. Afin de commander le MAO, nous disposons d'une carte génératrice d'impulsions courtes (SpinCore PulseBlaster ESR-PRO, de résolution 2,5 ns) intégrée à une unité centrale. La détection de la réponse optique est réalisée par une photodiode à avalanche. Les impulsions électriques produites sont ensuite analysées à l'aide d'une carte d'acquisition qui permet le comptage résolu en temps (FastComTec P7887, résolution 250 ps).

Une fois que nous avons identifié un centre unique, nous réalisons la mesure du temps de relaxation T_1. Cette mesure consiste à polariser totalement le centre NV à l'aide d'une impulsion laser d'initialisation, de durée 3 μs, à l'issue de laquelle le spin du centre NV se trouve dans l'état $|m_S = 0\rangle$. Le centre NV est alors laissé dans le noir pour une durée τ. À l'issue de cette période, le spin du centre NV a une certaine probabilité d'être dans l'un des états $|m_S = \pm 1\rangle$. L'état du spin est alors mesuré à l'aide de la photoluminescence produite par le centre NV. Nous pouvons en effet profiter du fait que les états $|m_S = \pm 1\rangle$ présentent une intensité d'émission plus faible que l'état $|m_S = 0\rangle$. En répétant l'expérience de nombreuses fois, on obtient la probabilité moyenne d'occupation de l'état de spin $|m_S = 0\rangle$ après un temps τ. En faisant varier le temps d'attente τ, nous observons la relaxation de l'état $|m_S = 0\rangle$ vers le mélange statistique de tous les états de spin avec un temps caractéristique T_1. Typiquement, la séquence de mesure complète consiste à enchaîner la séquence présentée figure 4.3 - a, avec des temps d'obscurité τ différents. Cette séquence totale est répétée à de nombreuses reprises.

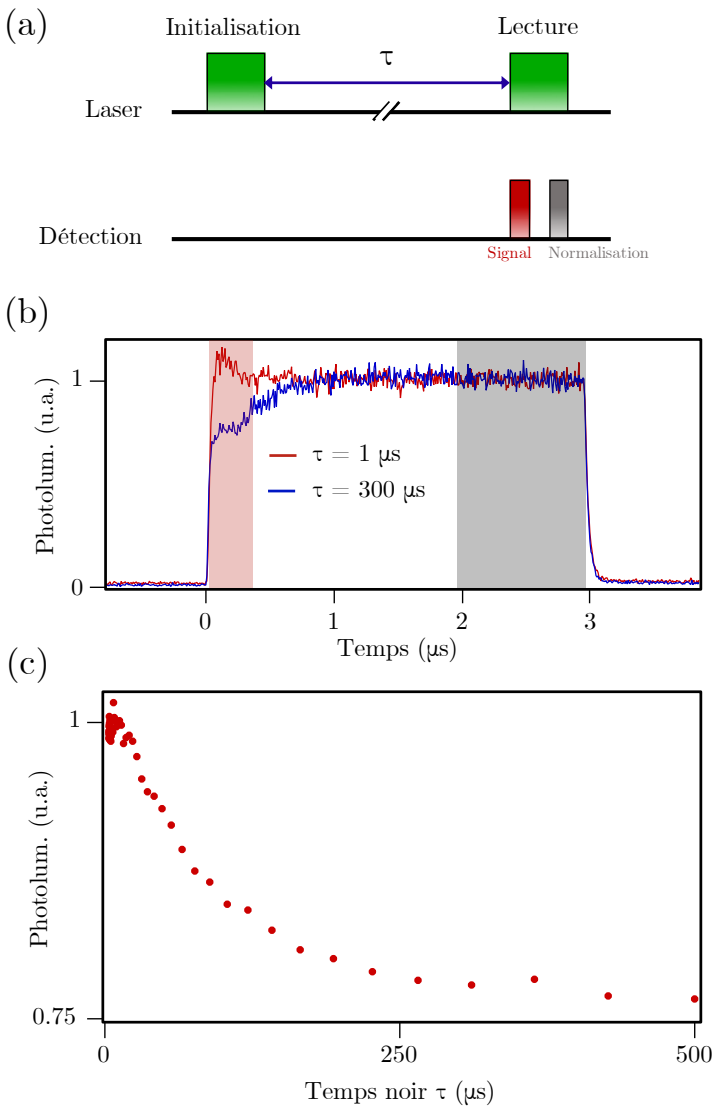

Figure 4.3 : (a) Principe de la séquence de mesure. Une excitation laser d'initialisation permet d'obtenir l'état $|m_S = 0\rangle$. Le centre NV est ensuite laissé dans le noir pendant un temps τ. Son état est alors mesuré par une seconde impulsion laser. (b) Trace temporelle de photoluminescence obtenue après une impulsion de lecture de 3 μs pour deux temps d'attente différents, ceci pour un centre unique dans un nanodiamant. La région en rouge correspond à la fenêtre d'intégration du signal utilisée pour tracer la courbe de relaxation. La zone en gris permet la normalisation du signal afin de s'affranchir d'éventuels problèmes de seuil. (c) Résultat de l'intégration présentée figure 4.3 - b pour de nombreux temps noirs différents, permettant *in fine* d'obtenir la courbe de relaxation.

La figure 4.3 - b présente une trace typique de la photoluminescence du centre NV suite à une excitation par une impulsion lumineuse de 3 μs, pour deux temps d'obscurité différents. La première partie du signal, régime transitoire dépendant du temps d'attente τ, est alors intégrée (typiquement sur 300 ns) et normalisée par la fin du signal, indépendante de τ (typiquement 1 μs). On obtient alors la courbe de relaxation présentée figure 4.3 - c. Afin de mieux comprendre la dynamique du spin électronique du centre NV, nous allons nous appuyer sur un modèle simplifié des transitions entre les différents états du centre NV [20,120], permettant d'expliquer la courbe expérimentale obtenue figure 4.3 - c.

4.2.2 Dynamique du spin électronique du centre NV

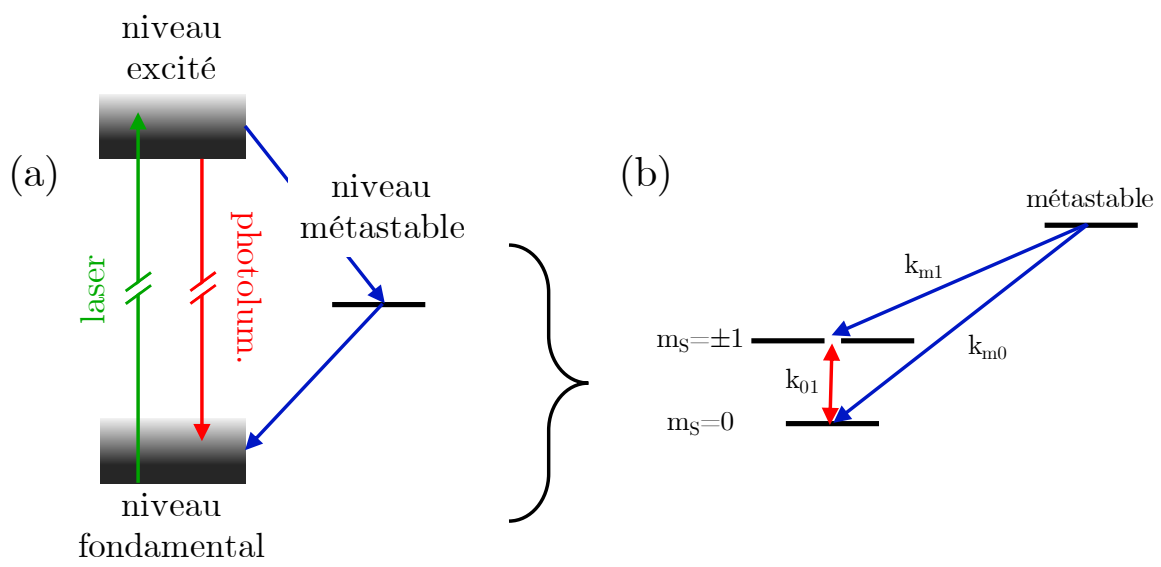

Figure 4.4 : (a) Présentation simplifiée des niveaux d'énergie du centre NV. Une excitation laser à 532 nm permet d'exciter le centre NV. Comme présenté précédemment, la désexcitation s'effectue par une voie directe, permettant la détection par photoluminescence dans des longueurs d'onde rouges, mais également textitvia un niveau métastable (flèche bleue). (b) Description détaillée des niveaux d'énergie fondamental et métastable. Dans la situation où une impulsion laser a excité le centre NV et qu'il n'y a plus aucun source d'excitation extérieure, les échanges de populations entre le niveau métastable et les niveaux $|m_S = 0\rangle$ (resp. $|m_S = \pm 1\rangle$) s'effectuent aux taux k_{m0} (resp. k_{m1}). Il existe également des échanges entre les niveaux $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = \pm 1\rangle$ au taux k_{01}.

Comme expliqué dans le chapitre 1, le taux de luminescence est fonction des populations dans les 3 sous-niveaux de l'état fondamental du spin électronique du centre NV avec :

$$I(\tau) = A_0 n_0(\tau) + A_1 \left(n_{+1}(\tau) + n_{-1}(\tau)\right),$$

où les n_i correspondent aux populations dans chacun des sous-états et A_0 et A_1 correspondent aux taux de photoluminescence respectifs de l'état $|0\rangle$ et des états $|\pm 1\rangle$. Comme nous l'avons décrit préalablement, une caractéristique essentielle du centre NV tient à la différence entre A_0 et A_1 ($A_0 > A_1$) permettant, par analyse simple de l'intensité de luminescence, la détection de l'état de spin dans lequel ce trouve le centre NV. Afin de déterminer l'évolution des populations n_i pendant le temps noir, il faut modéliser le comportement du centre NV après une excitation laser (figure 4.4 - a). Pour décrire la relaxation du centre NV, on considère trois temps caractéristiques.

Le premier temps typique à intervenir est le temps de vie du niveau excité. De l'ordre de 12 ns [82], ce temps est très court par rapport aux autres temps mis en jeu dans la suite du processus. C'est pourquoi nous allons considérer que la relaxation du niveau excité est immédiate. À ce stade, les populations sont situées dans le niveau fondamental (n_i) ainsi que dans le niveau métastable (n_m) et on peut donc, afin de modéliser notre système, considérer le système à quatre niveaux présenté figure 4.4 - b. On définit k_{01} comme le taux de transition bidirectionnel entre les états $|0\rangle$ et $|\pm 1\rangle$ et k_{m0} (resp. k_{m1}) comme le taux de transition du niveau métastable vers le niveau $|0\rangle$ (resp. $|\pm 1\rangle$). Au contraire de certaines études [167], nous n'avons pas considéré ici les échanges internes de populations entre les deux états $|m_S = \pm 1\rangle$. Dans le cadre du travail présenté ici, nous nous sommes placés dans le cas d'un champ magnétique extérieur nul. Dans ce cas là, la relaxation causée par ces échanges internes devient négligeable. En effet, la dépendance du taux de relaxation Γ de ce processus varie en $1/f^{\alpha}$, avec α compris entre 1 et 2, et f l'écart en fréquence entre les deux sous-niveaux $|m_S = \pm 1\rangle$ [167], très faible à champ nul.

Dans le cadre de ce calcul, nous considèrons que le centre NV n'est plus soumis à une excitation laser continue. Le système à quatre niveaux considéré est alors fermé, nous permettant d'écrire :

$$n_m + n_0 + n_{+1} + n_{-1} = 1.$$

En calculant de façon usuelle les équations de populations à l'aide de la formule

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \sum_j (k_{ji} n_j - k_{ij} n_i),$$

on obtient alors l'expression des populations au temps τ en fonction des populations initiales ce qui permet d'obtenir finalement l'expression [120] :

$$I(\tau) = I(\infty)(1 - C_m e^{-\tau/Tm} + C_1 e^{-\tau/T1}),$$

avec $T_m = k_m^{-1}$ et $T_1 = (3k_{01})^{-1}$. Il est possible de définir un taux de relaxation $\Gamma = 1/T_1$. Nous avons également :

- $I(\infty) = \dfrac{A_0 + 2A_1}{3}$
- $C_1 \approx \dfrac{A_0 - A_1}{A_0 + 2A_1}(n_0(0) - 1 + n_m(0))$
- $C_m \approx n_m(0)$.

Le temps T_m correspond au temps de vie de l'état métastable qui se situe autour de quelques centaines de nanosecondes [20, 79, 82]. Comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.3 - c, il existe effectivement un comportement aux temps d'obscurité courts. Le reste de l'évolution concerne donc le temps T_1 que nous souhaitons mesurer. Dans la suite de ce chapitre, nous nous concentrerons sur la dynamique d'évolution à des temps supérieurs à quelques centaines de microsecondes. Nous ne considèrerons donc pas le temps caractéristique T_m. Sur la figure 4.5, on présente l'ajustement des données qui nous permet d'obtenir $T_1 = 86{,}9 \pm 3{,}2$ μs. La partie rosée correspond à la partie concernée par le temps caractéristique T_m. Elle ne sera pas mesurée dans la suite et les données seront donc ajustée par une simple décroissance exponentielle.

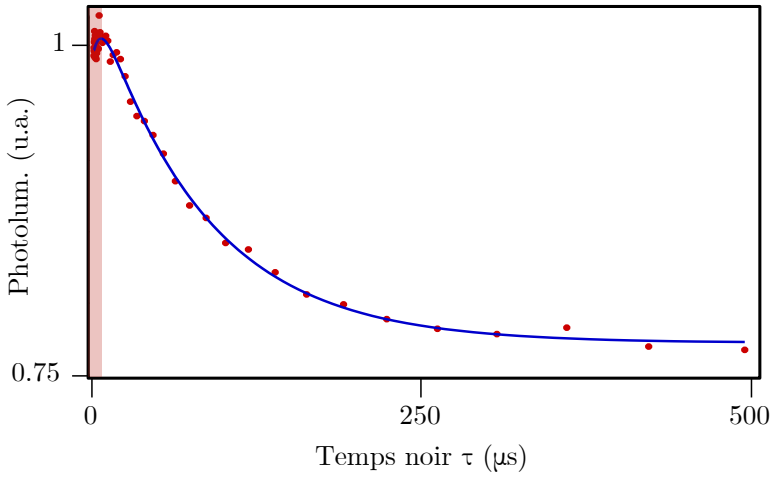

Figure 4.5 : Ajustement de la mesure présentée figure 4.3 - c. La partie rosée correspond à la zone d'évolution du temps caractéristique T_m, temps de vie du niveau métastable de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes. Le reste de la courbe correspond au temps T_1. L'ajustement par une décroissance exponentielle donne T_1 =86,9 ± 3,2 μs.

Nous avons donc présenté, dans cette section, la méthode de mesure du T_1 du centre NV. Nous avons pu comprendre les dynamiques d'évolution des populations au sein du centre NV, ce qui nous permet de relier les observations aux caractéristiques intrinsèques du centre NV. La question qu'il reste donc maintenant à poser concerne k_{01} et donc T_1. Il faut effectivement s'interroger sur sa valeur et surtout les différents mécanismes régissant son évolution. Les paragraphes suivant vont donc s'atteler à dégager des informations sur les processus mis en jeu dans la relaxation du centre NV, notamment dans les nanodiamants.

4.3 Influence de l'environnement sur le temps de relaxation

4.3.1 Voies de relaxation du centre NV

On considère, dans un premier temps, un simple système à deux niveaux. Si l'on démarre dans un état excité et que, dans une situation idéale, on isole parfaitement ce système, alors celui-ci reste indéfiniment dans son état excité (au processus d'émission spontanée près, dû au couplage au champ électromagnétique du vide). Par contre, dès que l'on rajoute des éléments extérieurs, le système aura tendance à relaxer vers son état d'équilibre. Ainsi, des systèmes extérieurs pouvant accepter exactement l'énergie libérée par le système à deux niveaux augmenteront le taux de relaxation du niveau excité vers le niveau d'équilibre, ce taux étant également dépendant de la force de l'interaction entre ces deux systèmes. Ainsi, au premier ordre de la théorie des perturbations, l'application de la règle d'or de Fermi nous fournit un taux de relaxation :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} g^2 \rho(E_i) \delta(\Delta E),$$

où g correspond à l'élément de matrice de couplage entre les deux éléments, ΔE la différence d'énergie entre les deux systèmes et $\rho(E_i)$ la densité locale d'état à l'énergie E_i qui est l'énergie du système avant la relaxation.

Nous nous intéressons ici au cas du centre NV et nous souhaitons déterminer les causes de relaxation dues à son environnement. Sans distinguer les centres NV dans le diamant massif ou dans les nanodiamants, nous pouvons identifier plusieurs mécanismes.

Processus phononiques Le centre NV est, par essence, inséré dans une matrice de diamant. Celle-ci est l'objet, à température non nulle, de processus mettant en jeu des excitations par phonons. Ainsi, il est possible pour le centre NV de transférer son énergie aux phonons de la matrice cristalline. De nombreux processus peuvent être mis en jeu, parmi lesquels interviennent majoritairement ceux à un phonon (processus direct) et deux phonons (Raman, Orbach). Ces processus dépendent tous de la température [171–173].

Relaxations croisées Un autre mécanisme concerne les relaxations croisées. En effet, d'autres centres NV ou d'autres spins (comme des atomes d'azote ou de carbone 13) peuvent être présents à proximité du centre NV considéré. Il existe alors un couplage entre ces espèces, notamment à certains champs magnétiques statiques permettant l'égalité des fréquences de transition [171, 174]. Dans ces cas là, on observe alors des modifications du T_1 du centre NV considéré.

Bruits électromagnétiques Enfin, n'importe quelle source de bruit magnétique ou électrique présentant une densité spectrale non nulle aux fréquences de transition du centre NV

($S_B(\omega_{NV})$ ou $S_E(\omega_{NV})$) est une cause de la relaxation longitudinale du spin électronique de celui-ci. En particulier, il existe en surface du diamant des impuretés paramagnétiques qui sont sources de bruit magnétique et électrique. Ces défauts sont sujets de nombreuses études afin de limiter leur impact sur les temps de relaxation et de cohérence du centre NV [168–170] ou dans l'optique d'une fonctionnalisation afin d'internaliser des nanodiamants dans des tissus biologiques [175].

Finalement, il est possible d'écrire le taux de relaxation global comme la somme de toutes les contributions des différents mécanismes évoqués ci-dessus :

$$\frac{1}{T_1} = \Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{phonons}} + \Gamma_{\text{relaxations croisées}} + \Gamma_{S_B(\omega_{NV})} + \Gamma_{S_E(\omega_{NV})}$$

Afin de mieux comprendre ces mécanismes, il convient de distinguer les deux formes sous lesquelles peut se présenter le diamant accueillant le centre NV, à savoir sous forme de nanodiamants ou de diamant massif. En effet, de nombreuses études se sont portées vers l'étude des propriétés de cohérence du diamant massif, qui sont critiques pour l'utilisation du centre NV comme registre quantique [176] et également pour étendre la sensibilité de celui-ci comme capteur magnétique. Cela a permis d'identifier que les causes majeures de la relaxation relevaient de processus phononiques. Les T_1 typiques pour des centres NV dans du diamant massif se répartissent autour de la dizaine de millisecondes. L'étude du T_1 à basse température a par ailleurs permis de l'augmenter jusqu'à une centaine de secondes. Cette évolution en fonction de la température est caractéristique des processus mettant en jeu des excitations de phonons dans la maille cristalline du cristal [171]. Dans le cadre de centres NV proches de la surface, il a été identifié cette fois-ci que la présence d'impuretés magnétiques en surface limitait fortement le T_1 [169, 170]. Jamonneau *et al.* ont identifié que ces centres NV étaient notamment soumis à des bruits électriques [170]. En complétant ces études par l'utilisation de techniques de spectroscopie basées sur la mesure du temps de décohérence T_2, plusieurs auteurs ont pu déterminer l'allure de la densité spectrale de bruit électrique et magnétique pour des centres NV proches de la surface dans un diamant massif [167, 177].

La situation dans les nanodiamants est bien différente. En effet, le centre NV est alors à proximité directe de la surface du diamant. Les valeurs de temps de relaxation se situent alors autour de la dizaine de microsecondes, trois ordres de grandeurs en deçà des T_1 dans le diamant massif [20]. Cependant, les mécanismes de relaxation restent mal connus. Jamonneau *et al.* ont mis en évidence la présence de bruit magnétique pour des nanodiamants d'environ 30 nm de diamètre [170], le même ordre de grandeur que ceux utilisés par Tetienne *et al.* qui ont également identifié la prépondérance du bruit magnétique dans les nanodiamants [20].

Étant donné les différences de plusieurs ordres de grandeurs observées entre les T_1 pour

des diamants massifs ou pour des nanodiamants, il est légitime de se demander l'origine des mécanismes de relaxation dans ceux-ci. De nombreuses études ont établi que les phonons étaient la cause majeure de relaxation pour les centres NV dans le diamant massif [171, 176]. D'autres mécanismes de bruits magnétiques ou électriques ont été mis en évidence, notamment pour les centres NV proches de la surface [167, 169]. Étant donné les faibles valeurs de T_1 observées pour les nanodiamants, nous pouvons supposer *a priori* que, par comparaison à la situation dans le diamant massif, les processus phononiques ne jouent pas un rôle prépondérant dans la relaxation du centre NV au sein des nanodiamants. D'après Tetienne *et al.* [20], le bruit magnétique de surface des nanodiamants serait à l'origine de la limitation du T_1. Ce bruit est produit par des impuretés paramagnétiques de surface identifiées par de nombreuses études [132, 133, 178–181]. Afin de confirmer cette supposition, il est intéressant d'étudier l'évolution du T_1 en fonction de différents paramètres et notamment de la température.

4.3.2 Étude du T_1 pour les nanodiamants

Mesure du temps de relaxation à température ambiante

Nous avons en premier lieu mesuré le T_1 pour 30 centres NV dans des nanodiamants déposés sur une lame de quartz sur laquelle était lithographiée une grille d'or dans le but de pouvoir repérer leur position. La figure 4.6 présente la dispersion des temps de relaxation.

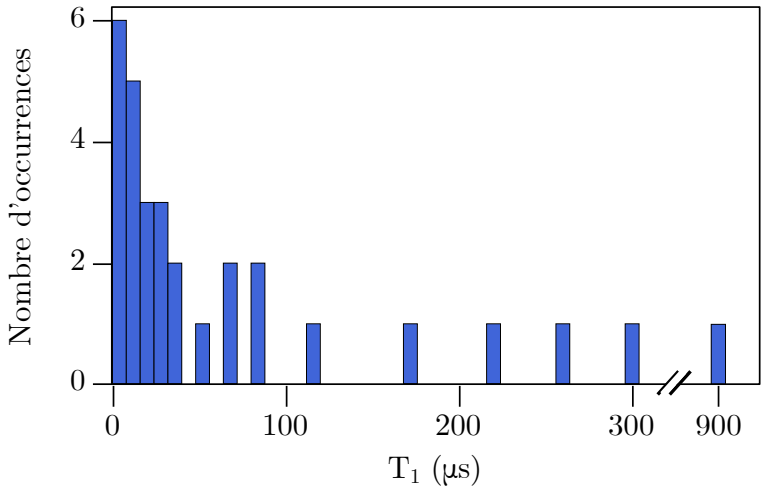

Figure 4.6 : Histogramme des mesures du T_1 à température ambiante pour 30 centres NV uniques dans des nanodiamants. Les temps caractéristiques mesurés sont de quelques microsecondes à quelques dizaines de microsecondes. Exceptionnellement, les T_1 atteignent plusieurs centaines de microsecondes.

En premier lieu, cette mesure permet de confirmer les mesures réalisées précédemment [20]. En effet, nous observons des T_1 de l'ordre quelques microsecondes à la centaine de microsecondes. Ces valeurs sont donc effectivement assez éloignées des temps mesurés dans le diamant massif. Dans Tetienne *et al.* [20], les auteurs ont également développé un modèle reliant la taille du nanodiamant avec son T_1. En effet, en supposant que le nanodiamant comporte des impuretés paramagnétiques en surface à l'origine d'un bruit magnétique, la proximité du centre NV avec

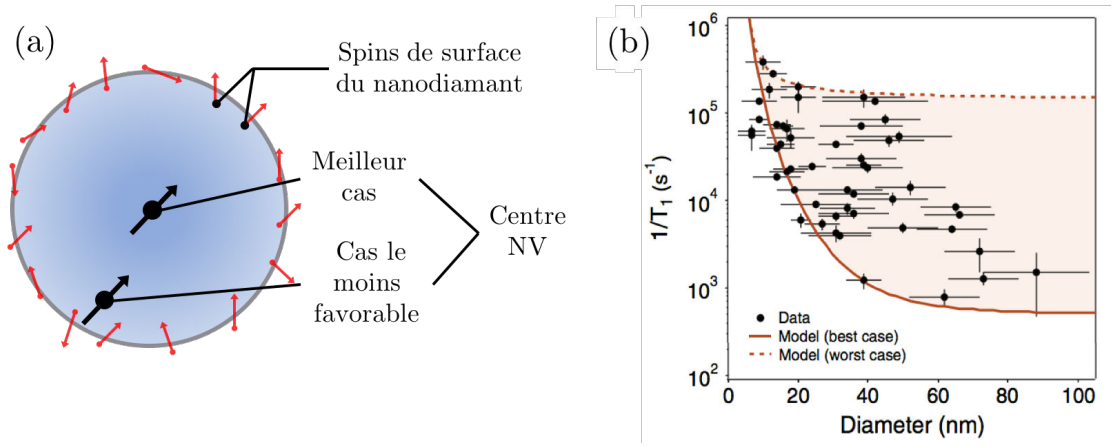

Figure 4.7 : (a) Représentation schématique d'un nanodiamant. La position du centre NV vis-à-vis des spins en surface du nanodiamant influe sur le T_1. On peut alors distinguer deux cas extrêmes : lorsque le centre NV est à proximité directe de la surface, l'influence du bain de spins est maximale. Le cas où le centre NV est au milieu correspond au cas où l'influence du bain est minimale. (b) Dans la référence [20], dont l'image est extraite, les auteurs calculent l'effet du bain de spins en surface du nanodiamant sur le centre NV, dans les deux cas extrêmes présentés sur la figure (a). Ils comparent alors ceci à leurs données expérimentales, confirmant la pertinence de leur modèle.

celles-ci réduit le T_1. Ils ont distingué deux cas extrêmes où le centre NV se situe soit à la complète périphérie du nanodiamant, soit parfaitement au centre (figure 4.7 - a). Ces deux cas extrêmes ont permis d'encadrer, dans le cadre de leur modèle, les valeurs de T_1 envisageables en fonction de leur taille (figure 4.7 - b).

Afin de relier notre étude à ces travaux, nous avons réalisé une imagerie topographique par microscopie par force atomique (système MFP-3D, Asylum Research) des zones préalablement étudiées en microscopie confocale afin de repérer les nanodiamants contenant un centre unique (figures 4.8 - a et b). Nous avons alors pu mesurer la taille des nanodiamants en extrayant la hauteur topographique mesurée avec le microscope à force atomique pour chaque nanodiamant contenant un centre NV unique. Nous présentons, sur la figure 4.8 - c, le résultat de cette mesure en lien avec le modèle proposé par Tetienne *et al.* [20]. Cette mesure nous permet effectivement de montrer que nous sommes dans une situation très similaire.

La comparaison avec l'étude de Tetienne *et al.* permet de confirmer leurs mesures et ainsi inscrire notre étude dans leur modèle. Dans leur étude, les auteurs supposent que les phonons ne jouent pas de rôle, étant donné que leur influence est ressentie à partir de temps caractéristiques de l'ordre de 2 ms [20], correspondant aux T_1 mesurés dans le diamant massif. Afin d'approfondir cette question, nous avons donc réalisé la même mesure pour chaque centre NV mais cette fois-ci à 4,2 Kelvins, à une température où les processus phononiques sont très fortement affaiblis.

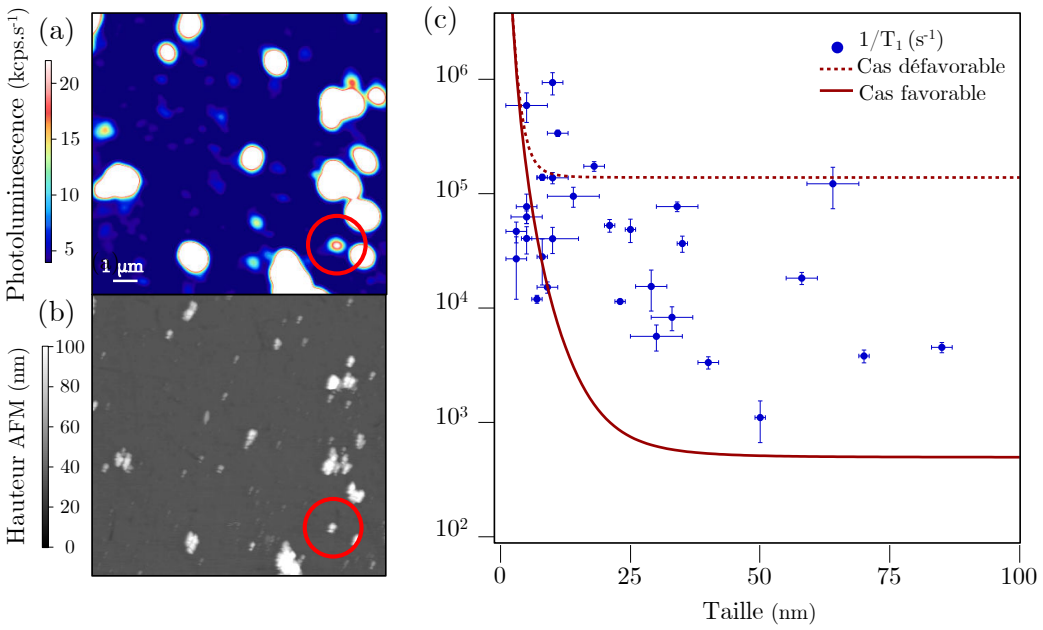

Figure 4.8 : (a) Imagerie optique par microscopie confocale de nanodiamants (isolés ou en agrégats) dispersés sur une lame de quartz. Une mesure d'auto-corrélation permet d'identifier un centre unique (encadré en rouge). (b) Imagerie par microscopie à force atomique de la zone étudiée. La hauteur enregistrée permet de déterminer la taille du nanodiamant, comprise entre 1 et 100 nanomètres. Nous pouvons ainsi connaître, par correspondance des deux images, la taille du nanodiamant contenant le centre NV. (c) Graphique présentant le T_1 des centres NV en fonction de la taille des nanodiamants les hébergeant. Les courbes rouges correspondent au modèle développé par Tetienne *et al.*, avec un centre NV proche de la surface du nanodiamant (trait en pointillés) ou un centre NV au centre du nanodiamant (trait plein). De façon satisfaisante, nos mesures s'inscrivent dans le modèle développé par les auteurs.

Mesure du temps de relaxation à température cryogénique

Pour cette mesure de relaxométrie, nous avons utilisé notre dispositif à température cryogénique, présenté au chapitre 2. Il faut noter que nous utilisons, dans ce cas, l'objectif de microscope Attocube (O.N. 0,82) à la place de l'objectif Olympus (O.N. 0,9), rendant l'acquisition plus difficile et plus longue. Par ailleurs, plusieurs centres NV ont disparu à froid, diminuant les statistiques initiales. Le résultat de ces mesures est présenté figure 4.9.

Sur la figure 4.9 - a, nous montrons les deux courbes de relaxation mesurées pour un centre unique aux deux températures différentes. On observe globalement une hausse des temps de relaxation T_1 (figure 4.9 - b). Cependant, cette hausse reste très mesurée, au contraire des mesures réalisées dans les diamants massifs où la variation est spectaculaire [171]. Afin de confirmer l'absence de processus phononiques prépondérants dans la relaxation des centres NV dans les nanodiamants, nous avons étudié la modification du T_1 en fonction de la taille des nanodiamants. En effet, nous nous attendons à observer, pour les nanodiamants de taille conséquente, une augmentation significative du T_1 si ce sont bien les processus de phonons qui sont prépon-

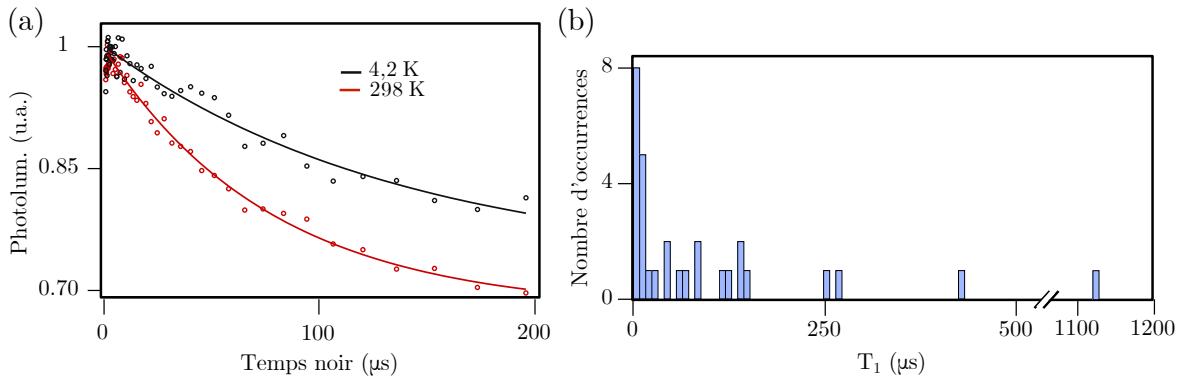

Figure 4.9 : (a) Courbe de relaxation pour un centre NV aux deux températures. On observe une hausse du T_1 en passant à basse température. En détail, on mesure $T_{1,298\text{K}} = 82{,}8 \pm 6{,}6$ μs et $T_{1,4,2\text{K}} = 137{,}2 \pm 36{,}7$ μs. (b) Histogramme des T_1 mesurés à basse température. On observe une hausse généralisée du T_1. Cette augmentation reste cependant mesurée et aucun T_1 n'atteint de valeur proche de celles mesurées dans le diamant massif.

dérants. Sur la figure 4.10, nous présentons le résultat de cette mesure. Nous observons qu'il n'y a pas de franche corrélation entre la taille des nanodiamants et l'évolution du T_1 en passant à basse température.

L'étude présentée dans cette section nous a permis de confirmer que les temps caractéristiques pour les nanodiamants sont de l'ordre de la microseconde et ne dépassent pas la milliseconde, qui représente les temps caractéristiques pour les centres NV dans le diamant massif. Au vu de la littérature, les processus prépondérants causant la relaxation concernent des bains de spins en surface à l'origine du bruit magnétique. Afin de confirmer cette particularité propre aux nanodiamants, nous avons étudié l'évolution du T_1 en passant à basse température. En effet, à 4,2 Kelvins, les processus impliquant des phonons sont extrêmement affaiblis. Nous avons noté une évolution du T_1. Cependant, deux éléments infirment la possibilité d'avoir des phénomènes phononiques prépondérants dans les nanodiamants. D'une part, l'augmentation du T_1 reste mesurée. Dans le cas de processus liés aux phonons, nous aurions attendu une évolution notable, rapprochant (voire même dépassant) les T_1 caractéristiques observés dans le diamant massif. D'autre part, l'étude de l'évolution en fonction de la taille ne montre pas de lien clair.

L'élimination des processus liés aux phonons ne permet cependant pas d'expliquer l'évolution légère du T_1 en fonction de la température. Nous proposons, dans la section suivante, d'expliciter un modèle basé sur la présence d'un bain de spins en surface du nanodiamant, à l'origine d'un bruit magnétique prépondérant dans les causes de la relaxation.

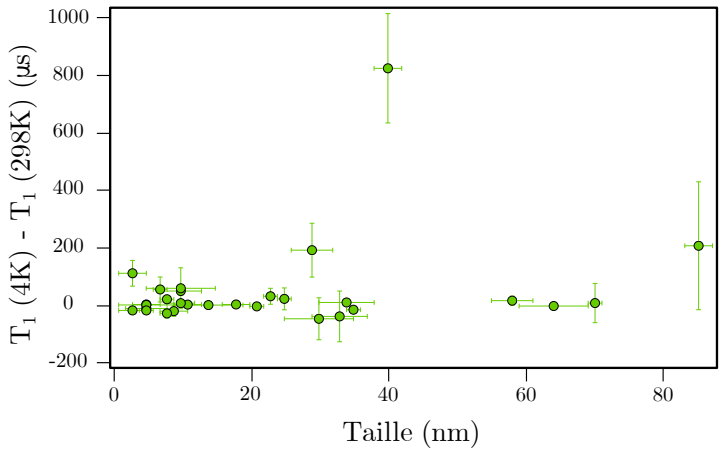

Figure 4.10 : Différence entre le T_1 à température ambiante et celui à 4,2 Kelvins en fonction de la taille des nanodiamants. On ne perçoit pas de différence claire entre les petits nanodiamants et ceux de taille plus conséquente vis-à-vis de l'évolution du T_1 entre les deux températures.

4.4 Variation du T1 en fonction de la température

4.4.1 Modélisation du bruit magnétique produit par un bain de défauts paramagnétiques

Le modèle développé ici s'appuie sur le modèle proposé par Tetienne *et al.*. Il consiste à décrire l'influence d'un bain d'impuretés paramagnétiques en surface du nanodiamant sur le temps de relaxation du centre NV. Plusieurs modèles similaires sont développés dans la littérature et aboutissent à un résultat équivalent [111, 168, 169, 182]. Le choix d'une relaxation dominée par un bruit magnétique est soutenu par les travaux de Tetienne *et al.* [20] et Jamonneau *et al.* [170].

Pour décrire l'influence de ces défauts paramagnétiques de surface, nous cherchons à calculer k_{01}, taux de transition entre l'état 0 et les états -1 et +1 dans le cas dégénéré et présenté figure 4.4 - b, pour remonter à $T_1 = (3k_{01})^{-1}$.

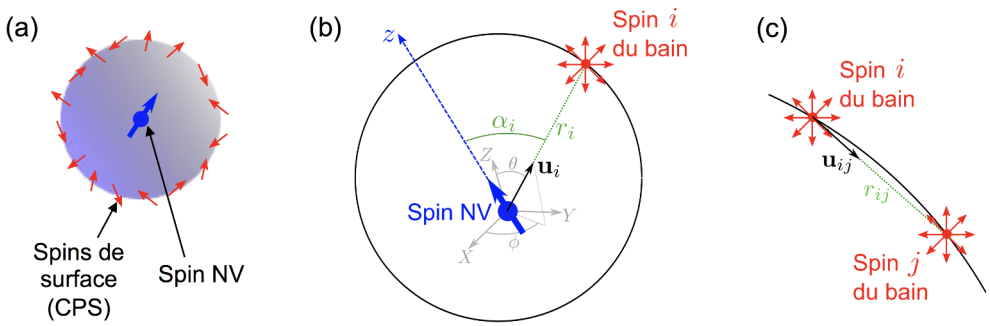

Figure 4.11 : (a) Le nanodiamant est modélisé par une sphère présentant, en surface, des défauts paramagnétiques de directions aléatoires. (b) Afin de connaître le champ magnétique produit par le bain de spins en surface du nanodiamant, Tetienne *et al.* calculent le champ dipolaire émis par chaque spin. (c) Pour obtenir le temps de corrélation des fluctuations du champ magnétique auquel est soumis le centre NV, les auteurs considèrent un couplage dipolaire entre chaque spin du bain. (a), (b) et (c) sont extraits du manuscrit de thèse de J.-P. Tetienne [120].

Nous modélisons le nanodiamant par une sphère de diamètre d. Nous supposons que les défauts paramagnétiques de surface correspondent à un ensemble de spins, de densité surfacique σ, dont la direction fluctue aléatoirement (figure 4.11 - a). Leurs fluctuations créent, au niveau du centre NV, un champ magnétique fluctuant également $\mathbf{B}(t)$, de moyenne nulle $\langle \mathbf{B}(t) \rangle$. On considère que le champ $\mathbf{B}(t)$ suit un processus d'Ornstein-Uhlenbeck, c'est-à-dire un processus aléatoire, gaussien, markovien et stationnaire. En effet, dans la limite d'un grand nombre de spins magnétiques, la distribution du champ est gaussienne par le théorème central limite [183]. Nous sommes dans une situation stationnaire. Par ailleurs, le retournement aléatoire de spins peut être décrit par un processus de Markov [184]. Un processus d'Ornstein-Uhlenbeck a pour fonction de corrélation [185] :

$$\langle B_x(t) B_x(t+\tau) \rangle = \langle B_x^2 \rangle e^{-|\tau|/\tau_c},$$

où τ_c est le temps caractéristique du processus de fluctuations du champ magnétique lié aux spins de surface du nanodiamant. Par ailleurs, lorsque que nous calculons la densité spectrale de bruit du champ magnétique à la fréquence de transition du centre NV ($\omega_0 \simeq 2\pi \times 2{,}87$ GHz), le théorème de Wiener-Kitchine nous indique que :

$$S_{B_{x,y}}(\omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle B_{x,y}(t) B_{x,y}(t+\tau) \rangle e^{-i\omega_0 \tau} \mathrm{d}\tau.$$

Or, si Oz est l'axe de quantification du centre NV, alors [186] :

$$k_{01} = \frac{\gamma_e^2}{2} (S_{B_x}(\omega_0) + S_{B_y}(\omega_0)).$$

Ainsi,

$$k_{01} = \frac{\gamma_e^2}{2} (\langle B_x^2 \rangle + \langle B_y^2 \rangle) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|\tau|/\tau_c - i\omega_0 \tau} \mathrm{d}\tau.$$

Cela nous permet d'écrire, en termes de temps de corrélation,

$$k_{01} = \frac{\gamma_e^2}{2} (\langle B_x^2 \rangle + \langle B_y^2 \rangle) \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}.$$

En posant $B_\perp^2 = \langle B_x^2 \rangle + \langle B_y^2 \rangle$, on obtient finalement :

$$\frac{1}{T_1} = 3\gamma_e^2 B_\perp^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}.$$

En calculant, au niveau du centre NV, la somme des champs dipolaires émis par chaque spin de surface (figure 4.11 - b), on obtient [20] :

$$B_\perp^2 = \left(\frac{4\mu_0 \gamma_e \hbar}{\pi} \right)^2 \pi C_S \frac{\sigma}{d^4},$$

où $C_S = \frac{1}{2S+1} \sum_{m=-S}^{S} m^2$, σ correspond à la densité de spins de surface et d est le diamètre de la sphère modélisant le nanodiamant avec le centre NV au centre de celui-ci.

Pour caractériser le temps de corrélation τ_c, nous nous intéressons au couplage dipolaire entre les spins du bain en surface du nanodiamant (figure 4.11 - c). Nous estimons que la relaxation de spin due au couplage avec les phonons est négligée [20]. En prenant $\sigma = 1$ nm^{-2}, valeur estimée pour les défauts paramagnétiques en surface du diamant [133], Tetienne *et al.* ont calculé le taux d'interaction lié au couplage dipolaire :

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{\mu_0 \gamma_e^2 \hbar \sqrt{6} C_S}{4\pi} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\sigma^{1/2}}{r_{min}^2},$$

où r_{min} est la distance minimale entre les spins de surface, c'est-à-dire le paramètre de maille du cristal de diamant, γ_e est le rapport gyromagnétique de l'électron, μ_0 la perméabilité magnétique du vide et $\hbar$ la constante de Planck réduite. En considérant que r_{min} correspond à la distance inter-atomique minimum dans le diamant, nous utilisons $r_{min} = 0{,}15$ nm. Dans les conditions du calcul précédent, nous trouvons finalement $\frac{1}{\tau_c} = 2\pi \times 1{,}8$ GHz.

Le modèle développé dans cette section a permis de dégager deux éléments essentiels pour décrire les résultats observés. D'une part, nous avons calculé $B_\perp$ qui correspond à la force de l'interaction, c'est-à-dire le couplage entre le NV et le bain de spins en surface. Il dépend évidemment de la densité de spins et la distance entre le NV et le bain. D'autre part, en caractérisant l'interaction entre spins de surface comme dipolaire, nous avons pu déterminer τ_c, qui correspond au temps caractéristique de fluctuations du bain de spins. Cependant, le modèle développé ne prend pas en compte l'évolution du T_1 observé en fonction de la température.

4.4.2 Prise en compte de la température

Pour expliquer la dépendance du T_1 en fonction de la température, nous pouvons envisager une modification soit de $B_\perp$, soit de τ_c. *A priori*, $B_\perp$ est indépendant de la température. En effet, il caractérise la force de l'interaction entre le centre NV et le bain. $B_\perp$ étant majoritairement lié à la distance entre ces deux éléments, nous n'envisageons pas de modification de celui-ci en fonction de la température.

En revanche, le temps caractéristique τ_c provient de l'interaction dipolaire, interne au bain de spins. Nous pouvons alors supposer que les fluctuations disparaissent à très basse température. Dans ce cas-là, le temps caractéristique des fluctuations devient infini. Dans le détail, nous modélisons simplement l'influence de la température par une loi d'activation, équivalente à la loi d'Arrhenius :

$$\tau_c(T) = \tau_{c,\infty} e^{\frac{E_a}{k_B T}},$$

où E_a correspond à une énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann et $\tau_{c,\infty}$ est le temps de corrélation à haute température (telle que $k_B T \gg E_a$). Dans notre cas, $\tau_{c,\infty}$ correspond au temps de corrélation calculé précédemment, c'est-à-dire

$$\frac{1}{\tau_{c,\infty}} = \frac{\mu_0 \gamma_e^2 \hbar \sqrt{6} C_S}{4\pi} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\sigma^{1/2}}{r_{min}^2}.$$

Ce modèle décrit donc un processus qui devient de plus en plus lent à mesure que la température baisse, réduisant ainsi les fluctuations du champ magnétique produit et donc les causes de relaxation liées à ce processus.

Pour corréler notre modèle avec les résultats obtenus, nous évaluons la dépendance de $\Gamma = 1/T_1$ à basse température ($\Gamma_{4,2\mathrm{K}}$) en fonction de celui à température ambiante ($\Gamma_{298\mathrm{K}}$). Nous obtenons finalement :

$$\Gamma_{4,2\mathrm{K}} = \Gamma_{298\mathrm{K}} \times \frac{\tau_{c,4,2\mathrm{K}} \left(1 + \omega_0^2 \tau_{c,298\mathrm{K}}^2\right)}{\tau_{c,298\mathrm{K}} \left(1 + \omega_0^2 \tau_{c,4,2\mathrm{K}}^2\right)}.$$

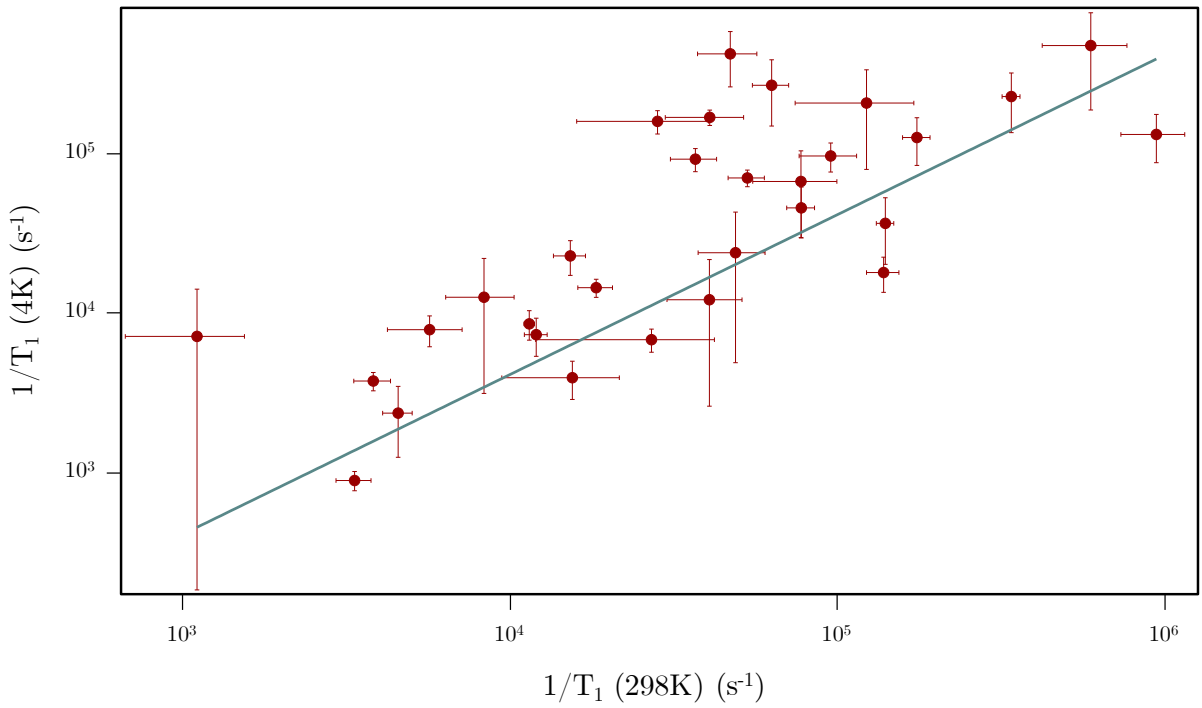

Figure 4.12 : Graphique présentant les taux de relaxation à basse température en fonction de ceux à température ambiante. Le modèle développé dans le cadre de ce travail permet d'ajuster les données par une droite. Le coefficient directeur, de $0{,}41 \pm 0{,}09$, permet de remonter à une température d'activation d'environ 5 K concernant le processus mis en jeu dans les fluctuations de direction des spins de surface du nanodiamant.

Nous présentons, sur la figure 4.12, le tracé de $\Gamma_{4,2\mathrm{K}}$ en fonction de $\Gamma_{298\mathrm{K}}$. L'ajustement par

une droite ayant une ordonnée à l'origine nulle nous permet d'obtenir un coefficient directeur :

$$\frac{\tau_{c,4,2\mathrm{K}}\left(1+\omega_0^2\tau_{c,298\mathrm{K}}^2\right)}{\tau_{c,298\mathrm{K}}\left(1+\omega_0^2\tau_{c,4,2\mathrm{K}}^2\right)} = 0{,}41 \pm 0{,}09.$$

La résolution de cette équation nous donne alors une température d'activation

$$T_a = \frac{E_a}{k} = 5{,}0 \pm 1{,}1\ \mathrm{K}.$$

Ce résultat montre qu'à la température à laquelle nous avons effectué les mesures (4,2 K), les processus en cause dans la relaxation du spin électronique du centre NV, à savoir des fluctuations du bain de spins en surface du nanodiamant, commencent à disparaître.

Nous avons montré, dans cette section, que l'on pouvait modéliser les processus dominant la relaxation du spin du centre NV dans les nanodiamants par un champ magnétique fluctuant, créé par un bain de spins, impuretés magnétiques en surface du nanodiamant. Nos résultats à température ambiante confirment ceux de Tetienne *et al.*. Cependant, nous avons également observé une modification du T_1 à basse température, que nous avons modélisée par une loi d'Arrhenius, permettant d'obtenir une température d'activation, température en dessous de laquelle les processus mis en jeu disparaissent. Ces résultats encourageants peuvent être approfondis. D'une part, afin de confirmer notre étude, il serait excessivement intéressant de réaliser une étude du T_1 à plusieurs températures. Cette analyse permettrait de réaliser un ajustement directement par une loi d'Arrhenius pour un centre NV unique, confirmant le modèle utilisé. D'autre part, bien que des études soient en cours [175], une connaissance approfondie des défauts en surface du nanodiamant nous permettrait de décrire ce comportement par un modèle plus poussé, reliant l'énergie d'activation trouvée avec un paramètre physique intrinsèque aux nanodiamants.

4.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter une autre technique de mesure de champs magnétiques. Utilisée pour détecter des champs magnétiques fluctuants, cette technique a notamment été mise en œuvre pour la réalisation d'un spectromètre à large bande, pour la détection d'impuretés dans le diamant [104] mais également pour suivre l'évolution du bruit produit par des nano-aimants de ferritine et ainsi récolter des informations sur leurs caractéristiques intrinsèques [106]. Cette technique est d'autant plus performante que le T_1 du spin électronique du centre NV est initialement élevé. Il sera alors plus sensible à des petites fluctuations de champs électriques ou magnétiques. À l'opposé, si le spin du centre NV présente un T_1 déjà bas, cela signifie qu'il est soumis à de fortes sources de bruit, permettant de relaxer par de nombreux

canaux prépondérants. Un tel système sera donc incapable de détecter des champs magnétiques fluctuants aisément.

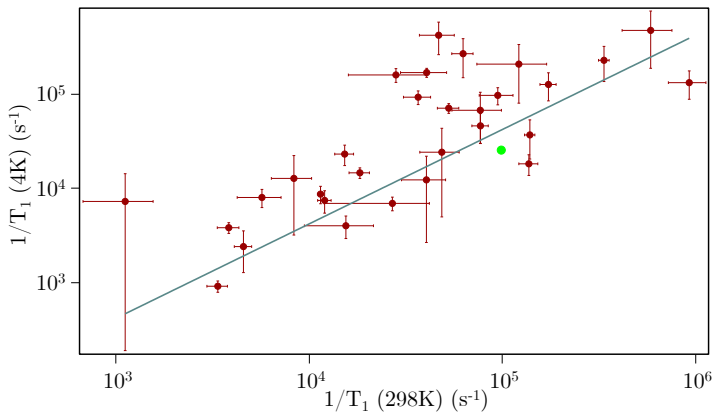

Figure 4.13 : Mesure du T_1 du centre NV dans une pointe en diamant (Qnami), aux deux températures : $T_{1,298\text{K}} = 10$ μs et $T_{1,4\text{K}} = 40$ μs, ajoutée aux données obtenues précédemment. Le point de donnée (vert clair) pour la pointe en diamant présente une bonne correspondance avec les données obtenues pour les nanodiamants, suggérant un mécanisme similaire dans les processus causant la relaxation.

Comme nous l'avons vu, les centres NV dans les nanodiamants présentent des temps T_1 beaucoup plus courts que dans le diamant massif. Dans l'optique de réaliser, comme aux chapitres précédents, des mesures de champs magnétiques, cette fois-ci non statiques, à l'aide d'une pointe AFM fonctionnalisée par un nanodiamant, il est nécessaire de disposer de centres NV présentant un T_1 suffisamment grand. Il est donc nécessaire d'appréhender les processus mis en jeu dans la relaxation du spin électronique du centre NV pour espérer s'en affranchir. Notre étude, complétant celle de Tetienne *et al.* [20], permet de confirmer la prépondérance du bruit magnétique en surface des nanodiamants. En utilisant notre dispositif expérimental pour étudier le T_1 à température cryogénique, nous avons éliminé les phonons des processus dominants dans la relaxation. Afin de confirmer notre étude et appréhender plus en détail les processus mis en jeu, il est nécessaire de comprendre la nature des défauts paramagnétiques en surface des nanodiamants afin d'éventuellement limiter leur impact sur le T_1. Enfin, il serait intéressant de poursuivre l'étude du T_1 en fonction de la taille. Il serait notamment enrichissant de mesurer le T_1 pour des nanodiamants de plus en plus gros, évaluant ainsi la taille critique à partir de laquelle on peut considérer, du point de vue de la relaxation du spin électronique du centre NV, qu'un nanodiamant (voire microdiamant) est équivalent au diamant massif.

Une autre possibilité concerne les pointes en diamants. Comme présenté au chapitre 2, ces pointes sont issues du diamant massif et pourraient présenter un T_1 plus élevé. Dans l'optique de réaliser des cartographies de champs magnétiques fluctuants, celles-ci pourraient être de bonnes candidates. Nous avons donc mesuré le T_1 à température ambiante et à 4,2 Kelvins pour une pointe fournie par la société Qnami [129]. Sur la figure 4.13, on présente le résultat de cette mesure, ajouté aux résultats présentés pour les nanodiamants. Avec $T_{1,298\text{K}} = 10$ μs et $T_{1,4\text{K}} = 40$ μs, il semblerait que le centre NV au sein de la pointe en diamant présente des valeurs de T_1 très similaires à celles des nanodiamants. Pour expliquer cela, il serait intéressant

de connaître la distance entre le centre NV et la surface du diamant, dans l'optique de modéliser les interactions auxquelles pourrait être soumis le centre NV. Malheureusement, cette mesure n'a pas été réalisée sur cette pointe. Par ailleurs, une seule mesure ne permet pas de confirmer la tendance observée avec ce résultat. Afin de poursuivre dans ce sens, il serait donc intéressant d'évaluer le T_1 aux deux températures pour différentes pointes, tout en mesurant la distance entre le centre NV et la surface, selon la procédure décrite au chapitre précédent.

Conclusion et perspectives

Ce mémoire a présenté le développement d'une méthode de caractérisation du champ magnétique à l'échelle nanométrique fonctionnant à température cryogénique. Cette méthode repose sur la réalisation d'un microscope de champ magnétique mettant à profit les propriétés optiques et magnétiques du défaut coloré azote-lacune dans le diamant ou centre NV. Cela permet de cartographier des structures magnétiques jusqu'à 4,2 Kelvins. La mise en place expérimentale d'un tel système a permis d'obtenir pour la première fois des images quantitatives de pistes magnétiques à température cryogénique. En effet, nous avons étudié le semi-conducteur ferromagnétique (Ga,Mn)(As,P), permettant, outre l'imagerie de parois, l'étude de l'homogénéité de l'aimantation à saturation dans ce matériau. Si ces travaux nous ont fait gagner en connaissance sur ce matériau, notamment à l'échelle locale, ils n'ont pour l'heure pas permis d'élucider toutes les questions relatives à (Ga,Mn)(As,P). Ainsi, la nature des parois de domaines dans des couches de (Ga,Mn)As à aimantation planaire ou perpendiculaire au plan de l'échantillon sont encore inconnues et leur évaluation pourrait permettre d'approfondir la compréhension des interactions au sein de ce matériau. Par ailleurs, l'intérêt de ce semi-conducteur ferromagnétique concerne le déplacement de parois sous courant ou champ magnétique. En particulier, la compréhension de l'effet de l'injection d'un courant de spin ou d'impulsions de champ magnétique sur les parois de domaines reste encore à clarifier [187–189]. L'intégration de micro-bobines sous l'échantillon permettant le déplacement de parois sous champ est actuellement en projet.

Plus généralement, les résultats obtenus mettent aussi en valeur l'aboutissement du développement expérimental en vue de disposer d'un système de caractérisation fonctionnel. Nous sommes actuellement dans la capacité d'imager d'autres échantillons magnétiques. Nous nous sommes notamment intéressés à l'étude d'oxydes magnétiques et en particulier le manganite de lanthane dopé au strontium (LSMO ou lanthane strontium manganite oxyde en anglais), dont les propriétés de magnétorésistance colossale présentent un intérêt applicatif fort dans le domaine des mémoires magnétiques, notamment concernant les têtes de lecture dont la sensibilité peut être augmentée par l'utilisation de tels matériaux.

En particulier, nous avons pu cartographier le champ magnétique dans un échantillon de

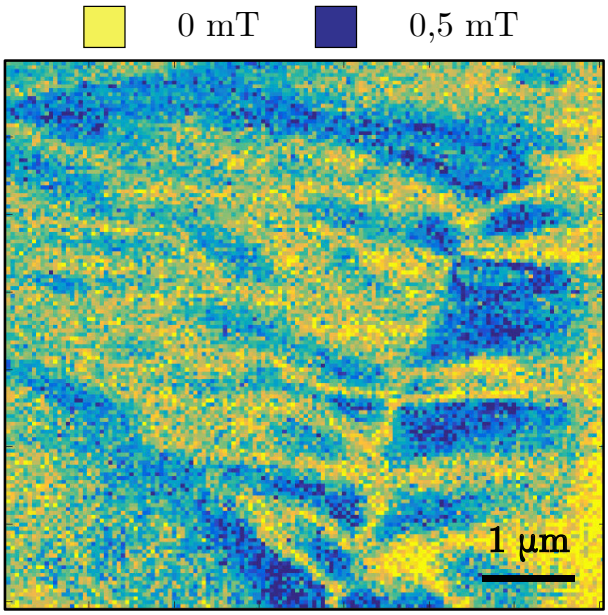

Figure 4.14 : Cartographie iso-champ d'un film mince de LSMO, déposé sur STO, à aimantation planaire à l'aide du dispositif de magnétométrie à centre NV. On distingue des structures d'aimantation non triviales. L'imagerie présentée ici a été réalisée à température ambiante. Les champs observés sur cet échantillon ne dépassent pas 0,5 mT.

LSMO déposé sur STO par PLD (Pulsed Laser Deposition), fabriqué par T. Maroutian au C2N (Center for Nanoscience and Nanotechnology). Cet échantillon possède une aimantation planaire et par conséquent les champs magnétiques de fuite mesurés au niveau du centre NV sont assez faibles (figure 4.14). Suivant la loi de Curie, l'aimantation est plus intense à basse température. Nous pourrons éventuellement réaliser l'imagerie à basse température, permettant ainsi la détection des structures magnétiques avec une plus grande sensibilité.

De façon globale, le développement des microscopes à balayage à centre NV arrive, à température ambiante, à maturation. Des équipes de recherche commencent à s'équiper de tels systèmes pour effectuer des caractérisations avec des performances excellentes en résolution spatiale et en sensibilité. Le développement des pointes en diamant apporte notamment plusieurs améliorations. Augmentant le nombre de photons collectés, la sensibilité en champ magnétique s'en voit améliorée. Par ailleurs, l'implantation de centres NV proches de la surface dans les piliers de diamants doit permettre d'atteindre des distances de travail inférieures à la dizaine de nanomètres et donc une résolution équivalente. Enfin, ces pointes permettent également d'augmenter la robustesse de ces systèmes.

Si les dispositifs à température ambiante peuvent être aisément implémentés, il est important de noter qu'il reste de nombreux développements expérimentaux à effectuer sur les systèmes à température cryogénique. Comme nous l'avons vu dans ce manuscrit, les contraintes expérimentales fortes, inhérentes à la cryogénie, limitent les performances et la robustesse et empêchent ainsi d'envisager pour le moment une utilisation de routine. Cependant, les résultats présentés dans le présent manuscrit ainsi que ceux des équipes de P. Maletinsky et A. Jayich révèlent les potentialités prometteuses de la magnétométrie à centre NV pour étudier la matière condensée à basse température.

Il est donc possible d'envisager l'étude de nombreux autres systèmes magnétiques à l'aide du magnétomètre à centre NV développé dans le cadre de cette thèse. Comme le prouvent les travaux de Thiel *et al.* [114,116], ce dispositif permet d'étudier les supraconducteurs mais il est également adapté à l'étude d'autres matériaux plus exotiques en matière condensée, au cœur des enjeux de recherche actuels [1,2]. Nous pouvons par exemple citer l'étude des phénomènes d'interface entre les deux oxydes LAO/STO, tant les propriétés des électrons dans un tel système sont intéressantes [190]. Plus généralement, le système développé ici permet donc de s'atteler à la compréhension des mécanismes et propriétés de nombreuses structures magnétiques et d'états quantiques exotiques, bien au-delà de ce qui est évoqué dans cette thèse.

Bibliographie

[1] K. A. Moler. "Imaging quantum materials." *Nature Materials* **16**, 1049 (2017).

[2] D. Sander, *et al.* "The 2017 magnetism roadmap." *Journal of Physics D: Applied Physics* **50**, 363001 (2017).

[3] S. Singamaneni, V. N. Bliznyuk, C. Binek, et E. Y. Tsymbal. "Magnetic nanoparticles : recent advances in synthesis, self-assembly and applications." *J. Mater. Chem.* **21**, 16819 (2011).

[4] K. M. Krishnan, *et al.* "Nanomagnetism and spin electronics : materials, microstructure and novel properties." *Journal of Materials Science* **41**, 793 (2006).

[5] A. Fernández-Pacheco, R. Streubel, O. Fruchart, R. Hertel, P. Fischer, et R. P. Cowburn. "Three-dimensional nanomagnetism." *Nature Communications* **8**, 15756 (2017).

[6] S. A. Wolf, J. Lu, M. R. Stan, E. Chen, et D. M. Treger. "The promise of nanomagnetics and spintronics for future logic and universal memory." *Proceedings of the IEEE* **98**, 2155 (2010).

[7] A. Hirohata et K. Takanashi. "Future perspectives for spintronic devices." *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 193001 (2014).

[8] J. B. Aguayo, S. J. Blackband, J. Schoeniger, M. A. Mattingly, et M. Hintermann. "Nuclear magnetic resonance imaging of a single cell." *Nature* **322**, 190 (1986).

[9] D. Le Sage, *et al.* "Optical magnetic imaging of living cells." *Nature* **496**, 486 (2013).

[10] L. T. Hall, *et al.* "High spatial and temporal resolution wide-field imaging of neuron activity using quantum nv-diamond." *Scientific Reports* **2**, 401 (2012).

[11] J. F. Barry, *et al.* "Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond." *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 14133 (2016).

[12] I. Lovchinsky, *et al.* "Nuclear magnetic resonance detection and spectroscopy of single proteins using quantum logic." *Science* **351**, 836 (2016).

[13] D. Rugar, H. J. Mamin, M. H. Sherwood, M. Kim, C. T. Rettner, K. Ohno, et D. D. Awschalom. "Proton magnetic resonance imaging using a nitrogen–vacancy spin sensor." *Nature Nanotechnology* **10**, 120 (2014).

[14] F. Shi, *et al.* "Single-protein spin resonance spectroscopy under ambient conditions." *Science* **347**, 1135 (2015).

[15] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, et C. v. Borczyskowski. "Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers." *Science* **276**, 2012 (1997).

[16] J. R. Maze, *et al.* "Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond." *Nature* **455**, 644 (2008).

[17] G. Balasubramanian, *et al.* "Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions." *Nature* **455**, 648 (2008).

[18] C. Degen. "Microscopy with single spins." *Nature Nanotechnology* **3**, 643 (2008).

[19] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, et C. L. Degen. "Nitrogen-vacancy centers in diamond : Nanoscale sensors for physics and biology." *Annual Review of Physical Chemistry* **65**, 83 (2014).

[20] J.-P. Tetienne, *et al.* "Spin relaxometry of single nitrogen-vacancy defects in diamond nanocrystals for magnetic noise sensing." *Phys. Rev. B* **87**, 235436 (2013).

[21] L. D. Landau et E. Lifshitz. "On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies." *Phys. Z. Sowjet.* **8**, 153 (1935).

[22] W. F. Brown. "Micromagnetics, domains, and resonance." *Journal of Applied Physics* **30**, S62 (1959).

[23] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials.* Cambridge University Press (2010).

[24] A. Hubert et R. Schafer. *Magnetic Domains : The Analysis of Magnetic Microstructures.* Springer (1998).

[25] S. S. P. Parkin, M. Hayashi, et L. Thomas. "Magnetic domain-wall racetrack memory." *Science* **320**, 190 (2008).

[26] J. Slonczewski. "Current-driven excitation of magnetic multilayers." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **159**, L1 (1996).

[27] L. Berger. "Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current." *Phys. Rev. B* **54**, 9353 (1996).

[28] E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie, et R. A. Buhrman. "Current-induced switching of domains in magnetic multilayer devices." *Science* **285**, 867 (1999).

[29] I. M. Miron, *et al.* "Perpendicular switching of a single ferromagnetic layer induced by in-plane current injection." *Nature* **476**, 189 (2011).

[30] M. N. Baibich, *et al.* “Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices.” *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).

[31] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, et W. Zinn. “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange.” *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).

[32] Everspin Technologies, Inc, http ://www.everspin.com.

[33] R. L. Stamps, *et al.* “The 2014 magnetism roadmap.” *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 333001 (2014).

[34] R. Weiss, R. Mattheis, et G. Reiss. “Advanced giant magnetoresistance technology for measurement applications.” *Measurement Science and Technology* **24**, 082001 (2013).

[35] K.-S. Ryu, L. Thomas, S.-H. Yang, et S. Parkin. “Chiral spin torque at magnetic domain walls.” *Nature Nanotechnology* **8**, 527 (2013).

[36] V. M. Acosta, *et al.* “Color centers in diamond as novel probes of superconductivity.” *ArXiv* (2018).

[37] J. Kerr. “On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet.” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **3**, 321 (1877).

[38] V. Jeudy, J. Curiale, J.-P. Adam, A. Thiaville, A. Lemaître, et G. Faini. “Current induced domain wall motion in GaMnAs close to the Curie temperature.” *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 446004 (2011).

[39] T. Hingant. *Étude de couches ferromagnétiques ultra-minces par microscopie à balayage de centre NV*. Thèse de Doctorat, École normale supérieure Paris-Saclay (2015).

[40] I. V. Soldatov et R. Schäfer. “Advances in quantitative Kerr microscopy.” *Phys. Rev. B* **95**, 014426 (2017).

[41] Y. Martin et H. K. Wickramasinghe. “Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000 Å resolution.” *Applied Physics Letters* **50**, 1455 (1987).

[42] C. W. Yuan, E. Batalla, M. Zacher, A. L. de Lozanne, M. D. Kirk, et M. Tortonese. “Low temperature magnetic force microscope utilizing a piezoresistive cantilever.” *Applied Physics Letters* **65**, 1308 (1994).

[43] T. Shinjo, T. Okuno, R. Hassdorf, K. Shigeto, et T. Ono. “Magnetic vortex core observation in circular dots of permalloy.” *Science* **289**, 930 (2000).

[44] O. M. Auslaender, *et al.* “Mechanics of individual isolated vortices in a cuprate superconductor.” *Nature Physics* **5**, 35 (2008).

[45] C. Rawlings et C. Durkan. “The inverse problem in magnetic force microscopy - inferring sample magnetization from MFM images.” *Nanotechnology* **24**, 305705 (2013).

[46] D. Vasyukov, *et al.* "A scanning superconducting quantum interference device with single electron spin sensitivity." *Nature Nanotechnology* **8**, 639 (2013).

[47] L. N. Vu, M. S. Wistrom, et D. J. Van Harlingen. "Imaging of magnetic vortices in superconducting networks and clusters by scanning SQUID microscopy." *Applied Physics Letters* **63**, 1693 (1993).

[48] N. C. Koshnick, M. E. Huber, J. A. Bert, C. W. Hicks, J. Large, H. Edwards, et K. A. Moler. "A terraced scanning super conducting quantum interference device susceptometer with submicron pickup loops." *Applied Physics Letters* **93**, 243101 (2008).

[49] A. Finkler, *et al.* "Self-aligned nanoscale SQUID on a tip." *Nano Letters* **10**, 1046 (2010).

[50] A. Finkler, *et al.* "Scanning superconducting quantum interference device on a tip for magnetic imaging of nanoscale phenomena." *Review of Scientific Instruments* **83**, 073702 (2012).

[51] L. Embon, *et al.* "Imaging of super-fast dynamics and flow instabilities of superconducting vortices." *Nature Communications* **8**, 85 (2017).

[52] W. Wernsdorfer. "From micro to nano-SQUIDs : Applications to nanomagnetism." *Superconductor Science and Technology* **22**, 064013 (2009).

[53] M. J. Martínez-Pérez et K. Dieter. "NanoSQUIDs : Basics and recent advances." *Physical Sciences Reviews* **2** (2017).

[54] K. Hasselbach, C. Veauvy, et D. Mailly. "MicroSQUID magnetometry and magnetic imaging." *Physica C Superconductivity* **332**, 140 (2000).

[55] J. R. Kirtley, *et al.* "Scanning SQUID susceptometers with sub-micron spatial resolution." *Review of Scientific Instruments* **87**, 093702 (2016).

[56] R. Wiesendanger. "Spin mapping at the nanoscale and atomic scale." *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1495 (2009).

[57] A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian, S. Lounis, S. Blügel, et R. Wiesendanger. "Atom-by-atom engineering and magnetometry of tailored nanomagnets." *Nature Physics* **8**, 497 (2012).

[58] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, et G. Materlik. "Absorption of circularly polarized X-rays in iron." *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987).

[59] P. Fischer et C. S. Fadley. "Probing nanoscale behavior of magnetic materials with soft X-ray spectromicroscopy." *Nanotechnology Reviews* **1**, 5 (2012). Exported from https ://app.dimensions.ai on 2018/10/10.

[60] C. M. Schneider et G. Schönhense. "Investigating surface magnetism by means of photoexcitation electron emission microscopy." *Reports on Progress in Physics* **65**, 1785 (2002).

[61] H. P. Oepen, G. Steierl, et J. Kirschner. “Scanning electron microscope with polarization analysis : Micromagnetic structures in ultrathin films.” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **20**, 2535 (2002).

[62] N. Rougemaille et A. Schmid. “Magnetic imaging with spin-polarized low-energy electron microscopy.” *European Physical Journal: Applied Physics* **50**, 20101 (2010).

[63] J. Chapman et M. Scheinfein. “Transmission electron microscopies of magnetic microstructures.” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 729 (1999).

[64] A. Nowodzinski, M. Chipaux, L. Toraille, V. Jacques, J.-F. Roch, et T. Debuisschert. “Nitrogen-vacancy centers in diamond for current imaging at the redistributive layer level of integrated circuits.” *Microelectronics Reliability* **55**, 1549 (2015).

[65] M. Chipaux, *et al.* “Magnetic imaging with an ensemble of nitrogen-vacancy centers in diamond.” *The European Physical Journal D* **69**, 166 (2015).

[66] S. Haziza, *et al.* “Fluorescent nanodiamond tracking reveals intraneuronal transport abnormalities induced by brain-disease-related genetic risk factors.” *Nature Nanotechnology* **12**, 322 (2016).

[67] G. D. Fuchs, G. Burkard, P. V. Klimov, et D. D. Awschalom. “A quantum memory intrinsic to single nitrogen–vacancy centres in diamond.” *Nature Physics* **7**, 789 (2011).

[68] J.-P. Tetienne, *et al.* “Nanoscale imaging and control of domain-wall hopping with a nitrogen-vacancy center microscope.” *Science* **344**, 1366 (2014).

[69] I. Gross, *et al.* “Real-space imaging of non-collinear antiferromagnetic order with a single-spin magnetometer.” *Nature* **549**, 252 (2017).

[70] A. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond*. Springer (2001).

[71] 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).

[72] J. R. Maze, A. Gali, E. Togan, Y. Chu, A. 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).

[73] A. Alkauskas, B. B. Buckley, D. D. Awschalom, et C. G. V. de Walle. “First-principles theory of the luminescence lineshape for the triplet transition in diamond NV centres.” *New Journal of Physics* **16**, 073026 (2014).

[74] L. Rondin. *Réalisation d’un magnétomètre à centre coloré NV du diamant*. Thèse de Doctorat, École normale supérieure de Cachan (2012).

[75] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, et B. Dubertret. "Towards non-blinking colloidal quantum dots." *Nature Materials* **7**, 659 (2008).

[76] B. Kozankiewicz et M. Orrit. "Single-molecule photophysics, from cryogenic to ambient conditions." *Chem. Soc. Rev.* **43**, 1029 (2014).

[77] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, et J. Wrachtrup. "Observation of coherent oscillations in a single electron spin." *Phys. Rev. Lett.* **92**, 076401 (2004).

[78] L. J. Rogers, R. L. McMurtrie, M. J. Sellars, et N. B. Manson. "Time-averaging within the excited state of the nitrogen-vacancy centre in diamond." *New Journal of Physics* **11**, 063007 (2009).

[79] V. M. Acosta, A. Jarmola, E. Bauch, et D. Budker. "Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond." *Phys. Rev. B* **82**, 201202 (2010).

[80] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, et L. C. Hollenberg. "The nitrogen-vacancy colour centre in diamond." *Physics Reports* **528**, 1 (2013).

[81] N. B. Manson, J. P. Harrison, et M. J. Sellars. "Nitrogen-vacancy center in diamond : Model of the electronic structure and associated dynamics." *Phys. Rev. B* **74**, 104303 (2006).

[82] 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).

[83] 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." *Phys. Rev. B* **84**, 195204 (2011).

[84] 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." *Phys. Rev. B* **85**, 134107 (2012).

[85] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, et V. Jacques. "Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond." *Reports on Progress in Physics* **77**, 056503 (2014).

[86] 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." *Phys. Rev. B* **85**, 205203 (2012).

[87] M. W. Doherty, *et al.* "Electronic properties and metrology applications of the diamond NV$^-$ center under pressure." *Phys. Rev. Lett.* **112**, 047601 (2014).

[88] F. Dolde, *et al.* "Electric-field sensing using single diamond spins." *Nature Physics* **7**, 459 (2011).

[89] T. P. M. Alegre, C. Santori, G. Medeiros-Ribeiro, et R. G. Beausoleil. "Polarization-selective excitation of nitrogen vacancy centers in diamond." *Phys. Rev. B* **76**, 165205 (2007).

[90] P. Maletinsky, *et al.* "A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres." *Nature Nanotechnology* **7**, 320 (2012).

[91] A. Faraon, P. E. Barclay, C. Santori, K.-M. C. Fu, et R. G. Beausoleil. "Resonant enhancement of the zero-phonon emission from a colour centre in a diamond cavity." *Nature Photonics* **5**, 301 (2011).

[92] J. Hadden, *et al.* "Strongly enhanced photon collection from diamond defect centres under micro-fabricated integrated solid immersion lenses." *Applied Physics Letters* **97** (2010).

[93] 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 : Application to all-optical magnetic imaging." *New Journal of Physics 14 103033* (2012).

[94] E. L. Hahn. "Spin echoes." *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).

[95] G. de Lange, D. Ristè, V. V. Dobrovitski, et R. Hanson. "Single-spin magnetometry with multipulse sensing sequences." *Phys. Rev. Lett.* **106**, 080802 (2011).

[96] B. Naydenov, *et al.* "Dynamical decoupling of a single-electron spin at room temperature." *Phys. Rev. B* **83**, 081201 (2011).

[97] J. M. Taylor, *et al.* "High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution." *Nature Physics* **4**, 810 (2008).

[98] M. S. Grinolds, S. Hong, P. Maletinsky, L. Luan, M. D. Lukin, R. L. Walsworth, et A. Yacoby. "Nanoscale magnetic imaging of a single electron spin under ambient conditions." *Nature Physics* **9**, 215 (2013).

[99] I. Lovchinsky, *et al.* "Magnetic resonance spectroscopy of an atomically thin material using a single-spin qubit." *Science* **355**, 503 (2017).

[100] M. V. G. Dutt, *et al.* "Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond." *Science* **316**, 1312 (2007).

[101] Z.-L. Xiang, S. Ashhab, J. Q. You, et F. Nori. "Hybrid quantum circuits : Superconducting circuits interacting with other quantum systems." *Rev. Mod. Phys.* **85**, 623 (2013).

[102] S. Kolkowitz, *et al.* "Probing johnson noise and ballistic transport in normal metals with a single-spin qubit." *Science* **347**, 1129 (2015).

[103] A. Ariyaratne, D. Bluvstein, B. A. Myers, et A. C. B. Jayich. "Nanoscale electrical conductivity imaging using a nitrogen-vacancy center in diamond." *Nature Communications* **9**, 2406 (2018).

[104] J. D. A. Wood, D. A. Broadway, L. T. Hall, A. Stacey, D. A. Simpson, J.-P. Tetienne, et L. C. L. Hollenberg. "Wide-band nanoscale magnetic resonance spectroscopy using quantum relaxation of a single spin in diamond." *Phys. Rev. B* **94**, 155402 (2016).

[105] L. T. Hall, P. Kehayias, D. A. Simpson, A. Jarmola, A. Stacey, D. Budker, et L. C. L. Hollenberg. "Detection of nanoscale electron spin resonance spectra demonstrated using nitrogen-vacancy centre probes in diamond." *Nature Communications* **7**, 10211 (2016).

[106] E. Schäfer-Nolte, L. Schlipf, M. Ternes, F. Reinhard, K. Kern, et J. Wrachtrup. "Tracking temperature-dependent relaxation times of ferritin nanomagnets with a wideband quantum spectrometer." *Phys. Rev. Lett.* **113**, 217204 (2014).

[107] D. Schmid-Lorch, *et al.* "Relaxometry and dephasing imaging of superparamagnetic magnetite nanoparticles using a single qubit." *Nano Letters* **15**, 4942 (2015).

[108] N. Sadzak, M. Héritier, et O. Benson. "Coupling a single nitrogen-vacancy center in nanodiamond to superparamagnetic nanoparticles." *Scientific Reports* **8**, 8430 (2018).

[109] T. van der Sar, F. Casola, R. Walsworth, et A. Yacoby. "Nanometre-scale probing of spin waves using single electron spins." *Nature Communications* **6**, 7886 (2015).

[110] M. R. Page, *et al.* "Optically detected ferromagnetic resonance in metallic ferromagnets via nitrogen vacancy centers in diamond." *ArXiv* (2016).

[111] S. Steinert, *et al.* "Magnetic spin imaging under ambient conditions with sub-cellular resolution." *Nature Communications* **4**, 1607 (2013).

[112] T. Rendler, *et al.* "Optical imaging of localized chemical events using programmable diamond quantum nanosensors." *Nature Communications* **8**, 14701 (2017).

[113] E. Schaefer-Nolte, F. Reinhard, M. Ternes, J. Wrachtrup, et K. Kern. "A diamond-based scanning probe spin sensor operating at low temperature in ultra-high vacuum." *Review of Scientific Instruments* **85**, 013701 (2014).

[114] L. Thiel, *et al.* "Quantitative nanoscale vortex imaging using a cryogenic quantum magnetometer." *Nature Nanotechnology* **11**, 677 (2016).

[115] M. Pelliccione, A. Jenkins, P. Ovartchaiyapong, C. Reetz, E. Emmanouilidou, N. Ni, et A. C. Bleszynski Jayich. "Scanned probe imaging of nanoscale magnetism at cryogenic temperatures with a single-spin quantum sensor." *Nature Nanotechnology* **11**, 700 (2016).

[116] D. Rohner, L. Thiel, B. Müller, M. Kasperczyk, R. Kleiner, D. Koelle, et P. Maletinsky. "Real-space probing of the local magnetic response of thin-film superconductors using single spin magnetometry." *ArXiv* (2018).

[117] B. M. Chernobrod et G. P. Berman. "Spin microscope based on optically detected magnetic resonance." *Journal of Applied Physics* **97**, 014903 (2005).

[118] C. L. Degen. "Scanning magnetic field microscope with a diamond single-spin sensor." *Applied Physics Letters* **92**, 243111 (2008).

[119] K. Lim, C. Ropp, B. Shapiro, J. M. Taylor, et E. Waks. "Scanning localized magnetic fields in a microfluidic device with a single nitrogen vacancy center." *Nano Letters* **15**, 1481 (2015).

[120] J.-P. Tetienne. *Un microscope de champ magnétique basé sur le défaut azote-lacune du diamant : réalisation et application à l'étude de couches ferromagnétiques ultraminces.* Thèse de Doctorat, École normale supérieure de Cachan (2014).

[121] A. Beveratos. *Réalisation expérimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés dans le diamant : application à la cryptographie quantique.* Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud (2002).

[122] C. Meyer, O. Sqalli, H. Lorenz, et K. Karrai. "Slip-stick step-scanner for scanning probe microscopy." *Review of Scientific Instruments* **76**, 063706 (2005).

[123] X.-D. Chen, C.-H. Dong, F.-W. Sun, C.-L. Zou, J.-M. Cui, Z.-F. Han, et G.-C. Guo. "Temperature dependent energy level shifts of nitrogen-vacancy centers in diamond." *Applied Physics Letters* **99**, 161903 (2011).

[124] T. Akiyama, U. Staufer, N. F. de Rooij, P. Frederix, et A. Engel. "Symmetrically arranged quartz tuning fork with soft cantilever for intermittent contact mode atomic force microscopy." *Review of Scientific Instruments* **74**, 112 (2003).

[125] J.-P. Tetienne, T. Hingant, L. Rondin, S. Rohart, A. Thiaville, J.-F. Roch, et V. Jacques. "Quantitative stray field imaging of a magnetic vortex core." *Phys. Rev. B* **88**, 214408 (2013).

[126] A. Cuche, A. Drezet, Y. Sonnefraud, O. Faklaris, F. Treussart, J.-F. Roch, et S. Huant. "Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip." *Opt. Express* **17**, 19969 (2009).

[127] L. Rondin, *et al.* "Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds." *Phys. Rev. B* **82**, 115449 (2010).

[128] P. Appel, *et al.* "Fabrication of all diamond scanning probes for nanoscale magnetometry." *Review of Scientific Instruments* **87**, 063703 (2016).

[129] Qnami, Bâle, Suisse, https ://qnami.ch.

[130] QZabre, Zurich, Suisse, https ://qzabre.com.

[131] T. M. Babinec, B. J. M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J. R. Maze, P. R. Hemmer, et M. Loncar. "A diamond nanowire single-photon source." *Nature Nanotechnology* **5**, 195 (2010).

[132] A. Laraoui, J. S. Hodges, et C. A. Meriles. "Nitrogen-vacancy-assisted magnetometry of paramagnetic centers in an individual diamond nanocrystal." *Nano Letters* **12**, 3477 (2012).

[133] J. Tisler, *et al.* "Fluorescence and spin properties of defects in single digit nanodiamonds." *ACS Nano* **3**, 1959 (2009).

[134] G. Balasubramanian, *et al.* "Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond." *Nature Materials* **8**, 383 (2009).

[135] T. Hingant, J.-P. Tetienne, L. J. Martínez, K. Garcia, D. Ravelosona, J.-F. Roch, et V. Jacques. "Measuring the magnetic moment density in patterned ultrathin ferromagnets with submicrometer resolution." *Phys. Rev. Applied* **4**, 014003 (2015).

[136] J. P. Tetienne, *et al.* "The nature of domain walls in ultrathin ferromagnets revealed by scanning nanomagnetometry." *Nature Communications* **6**, 6733 (2015).

[137] L. Rondin, *et al.* "Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer." *Applied Physics Letters* **100**, 153118 (2012).

[138] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera, et A. H. MacDonald. "Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors." *Rev. Mod. Phys.* **78**, 809 (2006).

[139] M. Wang, R. P. Campion, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, C. T. Foxon, et B. L. Gallagher. "Achieving high Curie temperature in (Ga,Mn)As." *Applied Physics Letters* **93**, 132103 (2008).

[140] "More than just room temperature." *Nature Materials* **9**, 951 (2010).

[141] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura, et H. Ohno. "Current-induced domain-wall switching in a ferromagnetic semiconductor structure." *Nature* **428**, 539 (2004).

[142] L. Besombes, D. Ferrand, H. Mariette, et J. Cibert. "Bulletin de la S.F.P." *Reflets de la Physique* **153**, 5 (2006).

[143] T. Dietl et H. Ohno. "Dilute ferromagnetic semiconductors : Physics and spintronic structures." *Rev. Mod. Phys.* **86**, 187 (2014).

[144] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, et D. Ferrand. "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors." *Science* **287**, 1019 (2000).

[145] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, et Y. Iye. "(Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs." *Applied Physics Letters* **69**, 363 (1996).

[146] L. Chen, X. Yang, F. Yang, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong, et S. von Molnár. "Enhancing the Curie temperature of ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As to 200 K via nanostructure engineering." *Nano Letters* **11**, 2584 (2011).

[147] K. Ando. "Seeking room-temperature ferromagnetic semiconductors." *Science* **312**, 1883 (2006).

[148] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, et K. Ando. "Room-Temperature Ferromagnetism in a II-VI Diluted Magnetic Semiconductor $Zn_{1-x}Cr_xTe$." *Physical Review Letters* **90**, 207202 (2003).

[149] N. T. Tu, P. N. Hai, L. D. Anh, et M. Tanaka. "High-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb." *Applied Physics Letters* **108**, 192401 (2016).

[150] A. Lemaître, *et al.* "Strain control of the magnetic anisotropy in (Ga,Mn) (As,P) ferromagnetic semiconductor layers." *Applied Physics Letters* **93**, 021123 (2008).

[151] F. Glas, G. Patriarche, L. Largeau, et A. Lemaître. "Determination of the local concentrations of Mn interstitials and antisite defects in GaMnAs." *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086107 (2004).

[152] L. X. Zhao, *et al.* "Determination of the Mn concentration in GaMnAs." *Semiconductor Science and Technology* **20**, 369 (2005).

[153] J. Sadowski. "GaMnAs : Layers, wires and dots." *Acta Physica Polonica A* **114** (2008).

[154] L. Thevenard, *et al.* "Spin transfer and spin-orbit torques in in-plane magnetized (Ga,Mn)As tracks." *Physical Review B* **95**, 54422 (2017).

[155] T. Fukumura, T. Shono, K. Inaba, T. Hasegawa, H. Koinuma, F. Matsukura, et H. Ohno. "Magnetic domain structure of a ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As observed with scanning probe microscopes." *Physica E* **10**, 135 (2001).

[156] J. Honolka, L. H. Diez, R. K. Kremer, K. Kern, E. Placidi, et F. Arciprete. "Temperature-dependent Néel wall dynamics in GaMnAs/GaAs." *New Journal of Physics* **12**, 093022 (2010).

[157] A. Sugawara, *et al.* "Domain walls in the (Ga,Mn)As diluted magnetic semiconductor." *Phys. Rev. Lett.* **100**, 047202 (2008).

[158] C. Gourdon, A. Dourlat, V. Jeudy, K. Khazen, H. J. von Bardeleben, L. Thevenard, et A. Lemaître. "Determination of the micromagnetic parameters in (Ga,Mn)As using domain theory." *Phys. Rev. B* **76**, 241301 (2007).

[159] T. Hingant, J.-P. Tetienne, L. J. Martínez, K. Garcia, D. Ravelosona, J.-F. Roch, et V. Jacques. "Measuring the magnetic moment density in patterned ultrathin ferromagnets with submicrometer resolution." *Phys. Rev. Applied* **4**, 014003 (2015).

[160] A. Shen, *et al.* "Epitaxy of (Ga,Mn)As, a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs." *Journal of Crystal Growth* **175-176**, 1069 (1997).

[161] L. Thevenard, L. Largeau, O. Mauguin, G. Patriarche, A. Lemaître, N. Vernier, et J. Ferré. "Magnetic properties and domain structure of (Ga,Mn)As films with perpendicular anisotropy." *Phys. Rev. B* **73**, 195331 (2006).

[162] A. Dourlat, *et al.* "Domain structure and magnetic anisotropy fluctuations in (Ga,Mn)As : Effect of annealing." *Journal of Applied Physics* **102**, 023913 (2007).

[163] J.-P. Tetienne, A. Lombard, D. A. Simpson, C. Ritchie, J. Lu, P. Mulvaney, et L. C. L. Hollenberg. "Scanning nanospin ensemble microscope for nanoscale magnetic and thermal imaging." *Nano Letters* **16**, 326 (2016).

[164] L. Rondin, *et al.* "Stray-field imaging of magnetic vortices with a single diamond spin." *Nature Communications* **4**, 2279 (2013).

[165] M. W. Doherty, V. M. Acosta, A. Jarmola, M. S. J. Barson, N. B. Manson, D. Budker, et L. C. L. Hollenberg. "Temperature shifts of the resonances of the NV^- center in diamond." *Phys. Rev. B* **90**, 041201 (2014).

[166] K. Agarwal, R. Schmidt, B. Halperin, V. Oganesyan, G. Zaránd, M. D. Lukin, et E. Demler. "Magnetic noise spectroscopy as a probe of local electronic correlations in two-dimensional systems." *Phys. Rev. B* **95**, 155107 (2017).

[167] B. A. Myers, A. Ariyaratne, et A. C. B. Jayich. "Double-quantum spin-relaxation limits to coherence of near-surface nitrogen-vacancy centers." *Phys. Rev. Lett.* **118**, 197201 (2017).

[168] B. A. Myers, A. Das, M. C. Dartiailh, K. Ohno, D. D. Awschalom, et A. C. Bleszynski Jayich. "Probing surface noise with depth-calibrated spins in diamond." *Phys. Rev. Lett.* **113**, 027602 (2014).

[169] T. Rosskopf, *et al.* "Investigation of surface magnetic noise by shallow spins in diamond." *Phys. Rev. Lett.* **112**, 147602 (2014).

[170] P. Jamonneau, *et al.* "Competition between electric field and magnetic field noise in the decoherence of a single spin in diamond." *Phys. Rev. B* **93**, 024305 (2016).

[171] 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." *Phys. Rev. Lett.* **108**, 197601 (2012).

[172] S. Takahashi, R. Hanson, J. van Tol, M. S. Sherwin, et D. D. Awschalom. "Quenching spin decoherence in diamond through spin bath polarization." *Phys. Rev. Lett.* **101**, 047601 (2008).

[173] A. Norambuena, E. Muñoz, H. T. Dinani, A. Jarmola, P. Maletinsky, D. Budker, et J. R. Maze. "Spin-lattice relaxation of individual solid-state spins." *Physical Review B* **97** (2018).

[174] H.-J. Wang, C. S. Shin, S. J. Seltzer, C. E. Avalos, A. Pines, et V. S. Bajaj. "Optically detected cross-relaxation spectroscopy of electron spins in diamond." *Nature Communications* **5**, 4135 (2014).

[175] R. G. Ryan, *et al.* "Impact of surface functionalization on the quantum coherence of nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds." *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, 13143 (2018).

[176] N. Bar-Gill, L. M. Pham, A. Jarmola, D. Budker, et R. L. Walsworth. "Solid-state electronic spin coherence time approaching one second." *Nature Communications* **4**, 1743 (2013).

[177] 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." *Phys. Rev. Lett.* **115**, 087602 (2015).

[178] A. Shames, *et al.* "Defects and impurities in nanodiamonds : EPR, NMR and TEM study." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**, 1993 (2002).

[179] M. Dubois, *et al.* "Solid state NMR study of nanodiamond surface chemistry." *Solid state nuclear magnetic resonance* **40**, 144 (2011).

[180] L. B. Casabianca, A. I. Shames, A. M. Panich, O. Shenderova, et L. Frydman. "Factors Affecting DNP NMR in Polycrystalline Diamond Samples." *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 19041 (2011).

[181] A. Panich et G. Furman. "Nuclear spin-lattice relaxation and paramagnetic defects in carbon nanomaterials." *Diamond and Related Materials* **23**, 157 (2012).

[182] D. Schmid-Lorch, *et al.* "Relaxometry and dephasing imaging of superparamagnetic magnetite nanoparticles using a single qubit." *Nano Letters* **15**, 4942 (2015).

[183] V. V. Dobrovitski, A. Feiguin, D. D. Awschalom, et R. Hanson. "Decoherence dynamics of a single spin versus spin ensemble." *Phys. Rev. B* **77** (2008).

[184] P. Dai Pra, M. Fischer, et D. Regoli. "A Curie-Weiss model with dissipation." *Journal of Statistical Physics* **152**, 37 (2013).

[185] 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).

[186] C. P. Slichter et R. G. Griffin. "Principles of Magnetic Resonance." *Physics Today* **44**, 95 (1991).

[187] J.-P. Adam, *et al.* "Nonadiabatic spin-transfer torque in (Ga,Mn)As with perpendicular anisotropy." *Phys. Rev. B* **80**, 193204 (2009).

[188] N. Vernier, J. P. Adam, A. Thiaville, V. Jeudy, A. Lemaître, J. Ferré, et G. Faini. "Modified current-induced domain-wall motion in GaMnAs nanowires." *Phys. Rev. B* **88**, 224415 (2013).

[189] J. Gorchon, *et al.* "Stochastic current-induced magnetization switching in a single semiconducting ferromagnetic layer." *Phys. Rev. Lett.* **112**, 026601 (2014).

[190] J. A. Bert, B. Kalisky, C. Bell, M. Kim, Y. Hikita, H. Y. Hwang, et K. A. Moler. "Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO3/SrTiO3 interface." *Nature Physics* **7**, 767 (2011).

université PARIS-SACLAY

ÉCOLE DOCTORALE
Ondes et Matière
(EDOM)

Résumé : La compréhension des phénomènes magnétiques et les développements applicatifs associés reposent en grande partie sur notre capacité à imager ces phénomènes. Le développement de systèmes d'imagerie magnétique avec des résolutions nanométriques a permis des avancées majeures, notamment dans le cadre du nanomagnétisme. En particulier, les développements récents autour des magnétomètres à balayage basés sur la résonance du spin électronique du centre coloré NV du diamant, ont révélé cette technique comme particulièrement adaptée. En effet, ces dispositifs, combinant une grande sensibilité et une excellente résolution spatiale en champ magnétique, ont fortement contribué à l'étude du nanomagnétisme à température ambiante au cours des dernières années. Cependant, l'étude de matériaux ne présentant des propriétés magnétiques qu'à basse température représente un enjeu actuel majeur. Il est donc crucial, d'étendre le domaine d'utilisation des systèmes d'imagerie magnétique aux températures cryogéniques, et ce en dépit de l'augmentation des contraintes expérimentales fortes. Dans ce contexte, le présent mémoire de doctorat décrit la réalisation d'un magnétomètre à centre coloré NV fonctionnant à température cryogénique.

Dans un premier temps, nous présenterons le contexte dans lequel se place ce travail, discutant à la fois des enjeux autour de l'étude des parois de domaines magnétiques, et des principales techniques d'imagerie magnétique à température cryogénique. Le second chapitre présentera alors en détail le développement expérimental d'un magnétomètre à centre NV fonctionnant à température cryogénique, les enjeux expérimentaux, ainsi que les modalités d'imagerie magnétiques associées à ce dispositif. Dans la suite du manuscrit, nous mettrons en œuvre le magnétomètre développé pour l'étude d'un film fin de (Ga,Mn)(As,P), un semi-conducteur ferromagnétique particulièrement adapté pour l'étude du déplacement de parois de domaines magnétiques et le développement d'architectures de mémoires performantes. Nous présenterons les premières imageries de parois de domaines et mettrons en évidence l'homogénéité de l'aimantation dans ce film mince. Enfin, dans la dernière partie du manuscrit, nous présenterons l'étude des processus mis en jeu dans la relaxation du centre NV dans les nanodiamants, dans l'optique de l'utiliser comme capteur de champ fluctuants.

Abstract : The understanding of magnetic behaviors and the practical associated developments rely on our ability to image these phenomena. The development of magnetic imaging systems at the nanoscale has brought many scientific advances, in particular in nanomagnetism. In particular, the recent developments of scanning magnetic field microscope based on the electron spin resonance of the NV center, a colored center in diamond, have shown that this technique is well suited. These devices, combining great sensitivity and excellent spatial resolution, have brought great results in nanomagnetism at room temperature. However, part of actual challenges are displaced towards materials displaying magnetic properties only at low temperatures. That's why it's of crucial importance to extend the temperature working domain of imaging techniques, despite the increase of experimental constraints. In this context, the following manuscript describes the realization of a NV center magnetometer at cryogenic temperature.

In the first chapter, we will present the context of this work, discussing both what is at stake in the study of magnetic domain walls and also the main magnetic imaging techniques at cryogenic temperatures. The second chapter will be devoted to the description of the experimental development of a NV center magnetometer à cryogenic temperature, as well as the imaging techniques associated with. We will then use such a magnetometer to study a thin film of (Ga,Mn)(As,P), a ferromagnetic semiconductor displaying very interesting properties in magnetic domain walls displacement towards high-performance memory architectures. We will show the first domain walls images along with a study of the homogeneity of the magnetization in this thin film. The last part of the manuscript will be dedicated to the study of the processes at stake in the relaxation of NV centers in nanodiamonds in the prospect of using it as a fluctuating magnetic fields sensor.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France