



**HAL**  
open science

# Utilisation de centres NV comme capteurs de champs magnétiques à haute pression dans des cellules à enclumes de diamant

Loïc Toraille

► **To cite this version:**

Loïc Toraille. Utilisation de centres NV comme capteurs de champs magnétiques à haute pression dans des cellules à enclumes de diamant. Physique [physics]. Université Paris-Saclay, 2019. Français. NNT : 2019SACLN056 . tel-02429177v1

**HAL Id: tel-02429177**

**<https://theses.hal.science/tel-02429177v1>**

Submitted on 6 Jan 2020 (v1), last revised 7 Jan 2020 (v2)

**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.

# Utilisation de centres NV comme capteurs de champs magnétiques à haute pression dans des cellules à enclumes de 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 Palaiseau, le 21 novembre 2019, par

**Loïc TORAILLE**

## Composition du Jury :

Vincent Jacques Chargé de Recherche, CNRS	Rapporteur
Stefan Klotz Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Daniel Estève Directeur de recherche, CEA	Président du Jury
Brigitte Leridon Chargée de Recherche, CNRS	Examinatrice
Jean-François Roch Professeur des Universités, ENS Paris-Saclay	Directeur de thèse
Thierry Debuisschert Ingénieur de recherche, Thales	Co-directeur de thèse
Thomas Plisson Ingénieur de recherche, CEA	Invité



# Remerciements

Durant ma thèse, j'ai eu l'immense chance de côtoyer de nombreuses personnes dont la passion, l'expertise, l'enthousiasme, l'acharnement et l'ingéniosité m'ont beaucoup apporté. Je tiens à les remercier ici pour leur contribution (directe ou indirecte) aux travaux présentés dans ce manuscrit, et à mon développement personnel.

Je commence par remercier Brigitte Leridon d'avoir accepté de faire partie de mon jury, et Daniel Estève d'avoir pris le temps de le présider. Je remercie aussi Stefan Klotz et Vincent Jacques qui ont bien voulu rapporter mon manuscrit. Un merci tout particulier à Vincent, qui m'a fait découvrir, au hasard d'un cours de M2, la magie des centres NV en 2014 : 5 ans plus tard, je travaille toujours dessus !

Durant mes années de thèse, j'ai profité de l'expérience de plusieurs encadrants, qui se sont succédés de façon quasi chronologique. Merci à Thierry d'abord, qui m'a communiqué sa rigueur scientifique, sa clarté et sa prise de recul. Merci ensuite à Loïc Rondin, qui m'a pris en charge sans aucune obligation. Ta générosité, ton enthousiasme communicatif, ta vivacité d'esprit et ta disponibilité m'ont donné un modèle vers lequel tendre. Tu m'as notamment fait découvrir tous les bons outils du chercheur, d'Inkscape à Zotero, en passant par le modèle modifié du manuscrit ici présent. Je remercie aussi Jean-François, mon directeur "principal" de thèse. Merci pour ta passion et tes idées, tellement nombreuses qu'on ne s'ennuie jamais, il y a toujours quelque chose à faire ou à tester ! Merci pour toute la partie plus rébarbative de ton travail, qui nous permet de pouvoir passer notre temps dans une salle de manip fonctionnelle. Merci aussi pour ta relecture minutieuse de mon manuscrit, et plus généralement pour tes conseils de rédaction et de présentation. Pour faire la transition, je remercie très chaleureusement Thomas, à la fois encadrant et collègue. Je tiens à saluer ton énergie infinie et ta robustesse scientifique, ainsi que ta débrouillardise : tu as notamment su t'approprier nos manips et mettre au point, en un temps record, un système portatif associé à une interface bien plus pratique que celle que nous utilisions. Tu as cette qualité d'identifier les améliorations possibles et de les mettre en place,

---

en cherchant sans arrêt à optimiser ; je m'efforcerai de suivre ton exemple ! Merci aussi pour ton humeur parfois changeante, qui m'a fait vivre avec plus d'intensité nos succès et nos échecs.

J'en viens aux collègues proches, qui ont travaillé avec moi au cours de ma thèse. Merci d'abord à Baptiste, pour ton humour, ta bienveillance, tes goûts musicaux et ta complicité. Merci à Margarita, qui m'a fait profiter de ses connaissances et de sa précision expérimentale, tout en acceptant mes partages, mes impertinences, mes erreurs et mes déficiences sociales. Merci à Mayeul, qui m'a accueilli 5 ans plus tôt, m'a transmis sa manip, ses idées, son code et ses méthodes de travail. C'était un plaisir de te retrouver cette dernière année de ma thèse pour travailler de nouveau à tes côtés ; j'espère qu'en retour je t'aurais un peu transmis mes méthodes de rangement ! Merci à Martin, pour ta bonne humeur et ton efficacité sur tout le développement du FIB. Merci enfin à Antoine, qui vient prendre le relais. L'une des craintes du thésard, c'est que ce qu'il a mis en place finisse inutilisé, et que son manuscrit ne serve à personne. Grâce à ta venue, je suis rassuré ! J'ai une totale confiance en tes capacités, et je suis convaincu que ta contribution à nos travaux en cours sera essentielle.

Merci ensuite aux autres collègues du LAC, pour leur bonne humeur, les pauses déjeuner et les pauses café : Lucile, Timothée, Ferial, François Treussart, François Marquier, Jean-Sébastien, François Rivière... Je tiens aussi à remercier Pascal et Bruno du bureau d'études, qui ont été essentiels pour la conception et le dessin de pièces variés durant ma thèse.

Nous avons eu la chance d'être accueilli à Thales pour la fin de ma thèse, et je remercie notamment Ludovic et Simone pour leur aide, pour les échanges scientifiques, et pour leur participation aux pizza party'f !

Merci aussi à toute l'équipe des hautes pression au CEA-DAM pour leur accueil chaleureux lorsque je venais y faire des manips. Je remercie en particulier Paul Loubeyre et Florent pour leur implication, leur collaboration et leur expertise.

Merci à mes parents ; merci à mon frère et ma sœur : འགྲུབ་ལྡན་པའི་མཉམ་སྲིད་ཀྱི་སྐུ་ལྔའོ།། ལྷོ་རྒྱལ་གྱི་རྒྱ་བཞུགས་པའི་ཆོས་རྒྱལ་ལྔ་པ་འཇམ་མགས་ལྔའོ།། ལྷོ་རྒྱལ་གྱི་རྒྱ་བཞུགས་པའི་ཆོས་རྒྱལ་ལྔ་པ་འཇམ་མགས་ལྔའོ།། ལྷོ་རྒྱལ་གྱི་རྒྱ་བཞུགས་པའི་ཆོས་རྒྱལ་ལྔ་པ་འཇམ་མགས་ལྔའོ།། ལྷོ་རྒྱལ་གྱི་རྒྱ་བཞུགས་པའི་ཆོས་རྒྱལ་ལྔ་པ་འཇམ་མགས་ལྔའོ།། ལྷོ་རྒྱལ་གྱི་རྒྱ་བཞུགས་པའི་ཆོས་རྒྱལ་ལྔ་པ་འཇམ་མགས་ལྔའོ།།

Enfin, merci à Sophie évidemment pour ton soutien de tous les jours, ton sourire, ton écoute ; ta présence tout simplement.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Table des matières</b>	<b>4</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Mesures magnétiques à haute pression : contexte, outils et techniques</b>	<b>15</b>
1.1 Introduction . . . . .	16
1.2 La cellule à enclumes de diamant (DAC) . . . . .	16
1.2.1 Choix de l'enclume . . . . .	17
1.2.2 Conception de la cellule . . . . .	18
1.2.3 Joint, milieu transmetteur et jauge de pression . . . . .	21
1.3 Techniques de mesures à haute pression . . . . .	23
1.3.1 Méthode de mesures magnétiques utilisant un rayonnement synchrotron . . . . .	23
1.3.2 Méthodes de mesures magnétiques utilisables en laboratoire . . . . .	24
1.4 Conclusion . . . . .	28
<b>2 La magnétométrie à centres NV en champ large</b>	<b>31</b>
2.1 Introduction . . . . .	32
2.2 Présentation du centre NV du diamant . . . . .	32
2.3 Magnétométrie avec un ensemble de centres NV . . . . .	38
2.3.1 Montage expérimental et acquisition des données . . . . .	38
2.3.2 Traitement des données et reconstruction du champ magnétique . . . . .	44
2.4 Application à la mesure de l'aimantation de micro-aimants de permalloy . . . . .	50
2.4.1 Contexte . . . . .	50
2.4.2 Présentation des micro-aimants . . . . .	51
2.4.3 Mesure par les centres NV et modélisation . . . . .	51
2.4.4 Mesure par un microscope à effet Kerr . . . . .	55

2.5	Conclusion . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Réalisation d'un magnétomètre à centres NV fonctionnant à haute pression</b>	<b>61</b>
3.1	Introduction . . . . .	62
3.2	Influence des contraintes sur le centre NV . . . . .	62
3.2.1	Modification de la structure des niveaux d'énergie du centre NV avec la pression . . . . .	62
3.2.2	Modifications du spectre d'absorption optique et du spectre de luminescence du centre NV avec la pression . . . . .	68
3.2.3	Diminution du contraste ODMR avec la pression . . . . .	69
3.3	Développement du système expérimental . . . . .	72
3.3.1	Création de centres NV dans des enclumes par implantation d'ions . . . . .	72
3.3.2	Excitation micro-onde des centres NV à l'intérieur de la DAC . . . . .	73
3.3.3	Dispositif expérimental complet . . . . .	79
3.4	Extraction du champ magnétique à partir d'une mesure ODMR à haute pression	81
3.5	Conclusion . . . . .	84
<b>4</b>	<b>Étude de la transition <math>\alpha - \epsilon</math> du fer</b>	<b>87</b>
4.1	Introduction . . . . .	88
4.2	Observation de la transition de phase magnétique du fer en laboratoire . . . . .	88
4.2.1	Description de l'expérience . . . . .	89
4.2.2	Présentation des données brutes . . . . .	92
4.2.3	Détermination des positions en fréquence des résonances du spectre ODMR	93
4.2.4	Extraction de la composante uniquement due au champ magnétique créé par la bille de fer . . . . .	96
4.2.5	Reconstruction vectorielle du champ magnétique et identification du repère utilisé pour cette reconstruction . . . . .	98
4.2.6	Application d'un masque pour sélectionner les informations fiables . . . . .	103
4.2.7	Observation qualitative de la transition de phase du fer . . . . .	105
4.2.8	Modélisation et obtention de la valeur de l'aimantation de la bille de fer à chaque valeur de pression . . . . .	105
4.2.9	Cartes du champ magnétique obtenues sur l'intégralité de la zone observée	110
4.3	Observation simultanée de la transition structurale du fer . . . . .	112
4.3.1	Contexte . . . . .	112
4.3.2	Mise en place du montage expérimental et difficultés rencontrées . . . . .	113
4.3.3	Présentation des résultats partiels obtenus . . . . .	115
4.4	Conclusion . . . . .	119

## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>5</b>	<b>Détection de la supraconductivité à haute pression</b>	<b>121</b>
5.1	Introduction . . . . .	122
5.2	Supraconductivité : définition, contexte et enjeux . . . . .	122
5.2.1	Propriétés d'un matériau supraconducteur . . . . .	122
5.2.2	Bref historique de la supraconductivité . . . . .	123
5.2.3	Applications de la supraconductivité . . . . .	125
5.2.4	La supraconductivité des super-hydrures . . . . .	126
5.2.5	Outils de détection de la supraconductivité à haute pression . . . . .	126
5.3	Observation de la supraconductivité de MgB <sub>2</sub> à haute pression . . . . .	128
5.4	Conclusion . . . . .	133
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>137</b>
<b>A</b>	<b>Modèle macrospin d'aimantation</b>	<b>139</b>
<b>B</b>	<b>Système de bobines trois axes permettant la création d'un champ magnétique de direction et d'intensité contrôlées</b>	<b>143</b>
<b>C</b>	<b>Utilisation des micro-aimants pour la magnétogénétique</b>	<b>147</b>
C.1	Mesure de forces de Stokes . . . . .	147
C.2	Manipulation magnétique de MNP dans des cellules . . . . .	148
<b>D</b>	<b>Évaluation de la pression effective ressentie par les centres NV dans la DAC151</b>	
<b>E</b>	<b>Simulations COMSOL du champ micro-onde créé par l'antenne dans la DAC155</b>	
	<b>Bibliographie</b>	<b>160</b>
	<b>Résumé/Abstract</b>	<b>178</b>





# Introduction

La pression est un paramètre physique fondamental qui modifie de façon radicale tous les états de la matière. À des pressions de l'ordre du mégabar et à l'échelle moléculaire, l'énergie apportée à un matériau par la pression dépasse l'énergie d'une liaison chimique. Notre capacité à maîtriser ce paramètre en laboratoire est donc essentielle au développement des études géophysiques car elle permet d'observer des matériaux dans des conditions de pression similaires à celles qui existent à l'intérieur de la Terre<sup>1</sup>, mais ouvre aussi la voie à une nouvelle chimie permettant de créer de nouveaux matériaux et de faire apparaître des propriétés physico-chimiques inédites [1].

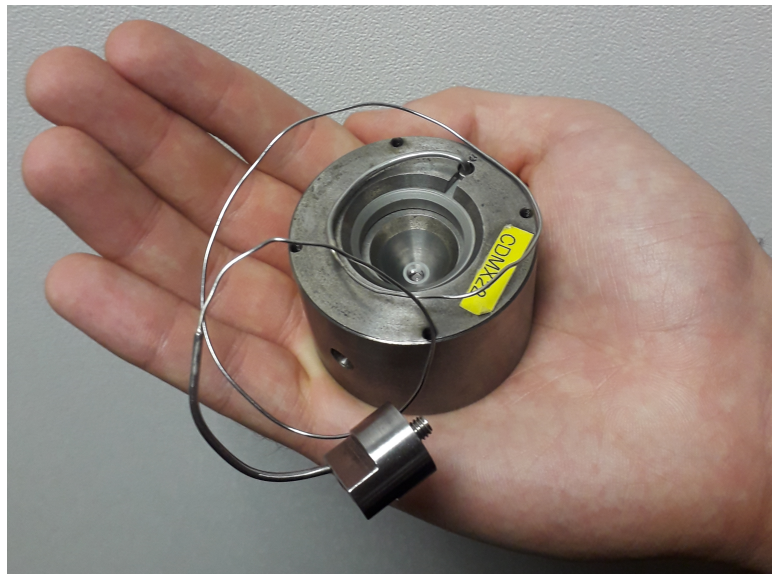
En 1913, la synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch à une pression d'environ 10 MPa a révolutionné l'agriculture en permettant la production massive d'engrais azoté [2]. Un autre exemple célèbre de matériau synthétisé à haute pression est le diamant, qui est une forme dense du carbone cristallisé. Le diamant se forme naturellement dans des conditions de très hautes température et pression qui existent dans le manteau terrestre. La première synthèse du diamant artificiel a été réalisée en 1954 par une équipe de la société General Electric, à environ 10 GPa et 1600°C [3, 4]. Les innombrables applications industrielles et scientifiques du diamant, qui s'appuient en particulier sur sa dureté et sa conductivité thermique exceptionnelles, donnent une idée du potentiel de nouveaux matériaux pouvant être synthétisés à haute pression.

La cellule à enclumes de diamant a été inventée en 1959 par une équipe du *National Bureau of Standards* dirigée par A. Van Valkenburg et C. Weir [5]. C'est un outil essentiel dont le principe est remarquablement simple, grâce auquel il est désormais possible de générer des pressions comparables et même supérieures aux 350 GPa présents au centre de la Terre. En effet, la cellule à enclumes de diamant (voir la figure 1) possède de nombreux avantages. C'est un dispositif compact qui, une fois scellé, peut être facilement transporté. La transparence des diamants permet d'intégrer des diagnostics de spectroscopie optique, comme la diffusion Raman

---

1. Rappelons les unités de pression et leur conversion : 1 bar  $\approx$  1 atmosphère, 1 GPa  $\approx$  10 000 atmosphères, 1 mégabar = 100 GPa  $\approx$  1 million d'atmosphères. Une pression de l'ordre de 100 GPa correspond approximativement à la frontière entre le manteau et le noyau terrestre.

ou l'absorption infrarouge, pour analyser *in situ* les propriétés physiques de l'échantillon soumis à la pression exercée entre les deux enclumes. Il est également possible de chauffer l'échantillon en y focalisant un faisceau laser infrarouge intense, ce qui permet d'atteindre localement des températures de plusieurs milliers de degrés afin d'initier des réactions chimiques à l'intérieur de la chambre de compression de la cellule. Les enclumes en diamant sont également transparentes aux rayons X, rendant ainsi possible la détermination de la structure cristallographique d'un échantillon par diffraction de rayons X, et permettant d'étudier les transformations de phases induites par la pression.



**FIGURE 1 : Photographie d'une cellule à enclumes de diamant.**

Toutefois, utiliser une cellule à enclumes de diamant a un prix : l'échantillon est nécessairement très petit, de l'ordre de la dizaine de micromètres lorsque la pression est de l'ordre du mégabar. Il est donc nécessaire de développer des outils spécifiques d'analyse. Ainsi les mesures cristallographiques utilisent nécessairement le rayonnement synchrotron pour atteindre la brillance nécessaire du faisceau de rayons X. La thèse se situe dans ce contexte en proposant une nouvelle méthode de caractérisation magnétique fonctionnant à l'intérieur de la cellule à enclumes de diamant, et en la testant sur des cas emblématiques de la physique des hautes pressions.

Plus précisément, il s'agit d'adapter une technique de magnéto-métrie optique fondée sur l'utilisation du centre coloré NV du diamant, qui s'est considérablement développée depuis la première détection optique de la résonance du spin électronique du centre NV en 1997 [6] et les premières démonstrations réalisées simultanément en 2008 par les équipes de M. Lukin et de J. Wrachtrup [7, 8]. Dix ans plus tard, les méthodes de magnéto-métrie à centres NV offrent un compromis unique entre la bonne sensibilité au champ magnétique et la résolution spatiale [9].

Notre travail part d'une idée simple : intégrer les centres NV à une des deux enclumes de la cellule puis les utiliser pour détecter le champ magnétique créé par l'aimantation de l'échantillon. Tous les travaux présentés dans ce manuscrit et utilisant une cellule à enclumes de diamant ont été réalisés en étroite collaboration avec Thomas Plisson et l'équipe des hautes pressions dirigée par Paul Loubeyre au CEA-DAM. Leur immense expertise a été essentielle pour le développement et la mise en œuvre du dispositif de magnétométrie NV à haute pression, ainsi que pour l'interprétation et la modélisation des données obtenues avec ce dispositif.

## Plan du mémoire

Le chapitre 1 fait une mise en contexte en décrivant les méthodes de caractérisation magnétique existantes pouvant être utilisées avec une cellule à enclumes de diamant. Nous commencerons par présenter le fonctionnement de la cellule à enclumes de diamant afin de décrire les contraintes qu'impose ce dispositif. Nous distinguerons ensuite les méthodes de mesures magnétiques nécessitant l'utilisation d'un rayonnement synchrotron, nécessairement peu accessibles au quotidien, de celles qui peuvent être mises en œuvre en laboratoire.

Dans le chapitre 2, nous présenterons le centre NV et détaillerons la physique nécessaire pour comprendre comment il est possible d'utiliser ce centre coloré du diamant comme capteur de champ magnétique. Nous décrirons ensuite un exemple de montage expérimental utilisant un ensemble de centres NV, en détaillant les différents choix effectués lors de la conception de ce montage. Dans un second temps, nous utiliserons ce montage pour mesurer l'aimantation de micro-aimants en vue de leur utilisation comme pince magnétique en biologie. Cette expérience permettra de présenter l'utilisation du dispositif de magnétométrie à centre NV dans des conditions de pression ambiante. C'est ce même dispositif qui, dans la suite du mémoire, sera utilisé dans le contexte de la physique des hautes pressions.

Le chapitre 3 est divisé en trois parties. Dans la première, nous décrirons l'influence de la pression sur la physique du centre NV. À haute pression, la contraction du réseau cristallin du diamant contenant le centre NV entraîne une modification de la structure de ses niveaux d'énergie. En conséquence, il est nécessaire de réaliser une étude théorique afin d'extraire des données expérimentales les informations nécessaires à l'utilisation du centre NV pour mesurer un champ magnétique. Dans une seconde partie, nous présenterons le dispositif expérimental que nous avons utilisé à haute pression dans une cellule à enclumes de diamant, en décrivant les modifications qui ont dû être apportées par rapport au montage fonctionnant à pression ambiante. Enfin, la troisième partie propose un protocole de traitement des données fondé sur les résultats de la première partie pour obtenir l'ensemble des composantes vectorielles du champ

magnétique appliqué aux centres NV à l'intérieur de la cellule à enclumes de diamant.

Le chapitre 4 présente une étude de la transition de phase  $\alpha - \epsilon$  du fer, qui se produit entre 15 et 30 GPa. Cette transition de phase est accompagnée de la disparition des propriétés ferromagnétiques du fer, et il s'agit à nouveau d'un moyen concret de tester le dispositif. En utilisant des centres NV placés dans une cellule à enclume de diamant, nous avons suivi l'évolution des propriétés magnétiques d'une bille de fer de dimension micrométrique à mesure que la pression augmente, pour obtenir une observation quantitative de la transition de phase. Nous commencerons par décrire l'expérience réalisée, avant de développer le traitement des données, étape par étape, qui nous a permis d'obtenir une valeur de l'aimantation du fer pour chaque pression appliquée. Afin de réaliser une observation simultanée de la transition structurale associée au suivi de la transition de phase magnétique, nous avons réalisé une démonstration de principe sur la ligne de lumière PSYCHÉ du synchrotron SOLEIL. Cette expérience, décrite dans la seconde partie du chapitre, démontre la compatibilité de la magnétométrie à centres NV avec la détermination simultanée de la structure cristalline obtenue par diffraction de rayons X.

Enfin, le chapitre 5 aura pour sujet la détection magnétique de matériaux supraconducteurs à haute pression. Nous commencerons par une mise en contexte décrivant les propriétés d'un matériau supraconducteur, afin de bien saisir les enjeux de ce type de détection et les développements récents liés à la supraconductivité à haute pression des super-hydrures. Nous présenterons ensuite une expérience durant laquelle nous avons utilisé le dispositif de magnétométrie NV à haute pression pour détecter l'effet Meissner associé à la supraconductivité de  $\text{MgB}_2$ , à une pression de 7 GPa. En suivant l'évolution de l'effet Meissner en fonction de la température, nous avons pu déterminer par une méthode optique la température critique  $T_c = 30$  K de ce supraconducteur. Nous discuterons en perspective comment cette détection peut s'appliquer aux super-hydrures, à des pressions qui devront être supérieures au mégabar.





Chapitre **1**

Mesures magnétiques à haute pression :  
contexte, outils et techniques

Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>16</b>
<b>1.2</b>	<b>La cellule à enclumes de diamant (DAC)</b>	<b>16</b>
1.2.1	Choix de l'enclume	17
1.2.2	Conception de la cellule	18
1.2.3	Joint, milieu transmetteur et jauge de pression	21
<b>1.3</b>	<b>Techniques de mesures à haute pression</b>	<b>23</b>
1.3.1	Méthode de mesures magnétiques utilisant un rayonnement synchrotron	23
1.3.2	Méthodes de mesures magnétiques utilisables en laboratoire	24
<b>1.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>28</b>

---



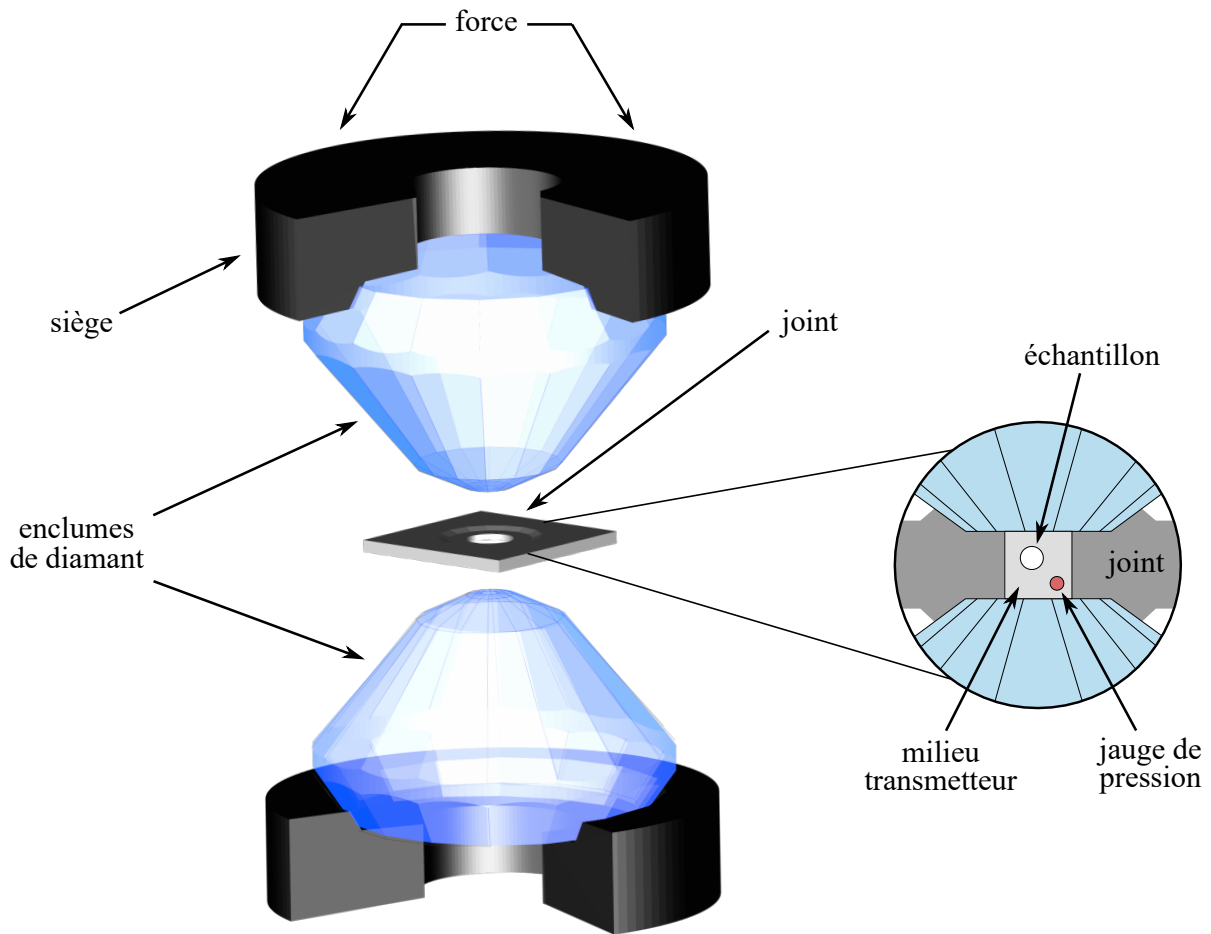
## 1.1 Introduction

Le milieu des hautes pressions est un domaine très étudié [10], qui a récemment produit des résultats remarquables : découverte de la supraconductivité de  $\text{H}_3\text{S}$  à une température record de 203 K et une pression de 150 GPa en 2015 [11], puis en 2019 celle de  $\text{LaH}_{10}$  à 260 K et 200 GPa [12, 13]; observation de l'hydrogène métallique, qui avait été prédite depuis 1935 [14], à 425 GPa [15] en 2019. Ces succès sont liés à deux éléments essentiels : la capacité de générer des pressions aussi élevées, et la possibilité de mesurer les propriétés des matériaux dans ces conditions extrêmes. En particulier, l'un des enjeux principaux est la synthèse de matériaux qui seraient supraconducteurs dans des conditions de température et de pression les plus proches possibles de l'ambiante. Cependant, la recherche systématique de ces matériaux demande le développement d'outils de caractérisation magnétique reproductibles fonctionnant à des pressions supérieures à 100 GPa [16]. La place disponibles pour les échantillons étant généralement réduite à quelques  $\mu\text{m}$  lorsqu'on atteint de très hautes pressions, les outils de caractérisations doivent être extrêmement sensibles. De plus, les expériences réalisées à haute pression sont particulièrement difficiles et souvent peu reproductibles. Il est donc essentiel de suivre des protocoles expérimentaux rigoureux, mais aussi de développer des techniques de mesure les plus robustes possibles.

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter la cellule à enclumes de diamant (*Diamond Anvil Cell*, DAC), outil permettant d'atteindre de façon contrôlée et sans aucun risque des pressions allant jusqu'à plusieurs centaines de GPa. Nous décrirons ensuite les méthodes de mesure usuelles permettant la caractérisation de matériaux à d'aussi hautes pressions, en nous concentrant sur les techniques de mesures magnétiques et leurs limites. Ceci permettra de mettre en évidence le besoin crucial de développer de nouvelles méthodes de mesures magnétiques pour les DAC. C'est pour répondre à ce besoin que nous avons travaillé sur le développement d'une méthode fondée sur l'utilisation de centres NV, ce qui constitue l'objet de cette thèse.

## 1.2 La cellule à enclumes de diamant (DAC)

Inventée en 1959 par C.E. Weir *et al* [5], la cellule à enclumes de diamant fonctionne selon un principe simple : deux enclumes de diamant sont placées l'une face à l'autre, et une force est appliquée sur leurs faces extérieures par l'intermédiaire d'un siège maintenant les enclumes. La forme de l'enclume concentre toute la force appliquée à sa face arrière vers la tête de l'enclume, beaucoup plus petite (figure 1.1). Un joint percé permet d'éviter le contact entre les deux enclumes tout en créant un confinement latéral, ce qui permet de définir une chambre expérimentale à haute pression. À l'intérieur de cette chambre expérimentale, on place un milieu transmetteur ainsi que l'échantillon étudié et une éventuelle jauge permettant de mesurer la pression.



**FIGURE 1.1 : Schéma de principe de la cellule à enclumes de diamant (DAC).** Deux enclumes de diamant sont placées en regard, séparées par un joint. Lorsqu'on applique une force sur l'extérieur des enclumes, le rapport de surface entre les faces extérieures et les têtes des enclumes entraîne une concentration de cette force. Un trou percé dans le joint forme la chambre expérimentale (voir insert). Cette chambre est remplie par un milieu transmetteur, dans lequel l'échantillon d'intérêt ainsi qu'une éventuelle jauge de pression sont placés.

### 1.2.1 Choix de l'enclume

Outre le diamant, il est possible d'utiliser différents matériaux pour former les enclumes. La moissanite, qui est la forme naturelle du carbure de silicium, permet de concevoir des cellules [17] pouvant atteindre plusieurs dizaines de GPa tout en autorisant des tailles de chambre expérimentale plus grandes. Si l'on veut pouvoir travailler à des pressions supérieures à 50 GPa, il est cependant indispensable d'utiliser le diamant qui est le matériau transparent le plus dur que l'on connaisse. La dureté du diamant permet ainsi d'atteindre des pressions très élevées avant que le diamant casse. Le diamant présente aussi de nombreux avantages qui en font un

matériau idéal : il est transparent dans le domaine infrarouge, visible, ultraviolet ( $< 5$  eV) et X ( $> 10$  eV) ; il est inerte chimiquement, et il est compatible avec des mesures de transport électrique et des mesures de propriétés magnétiques.

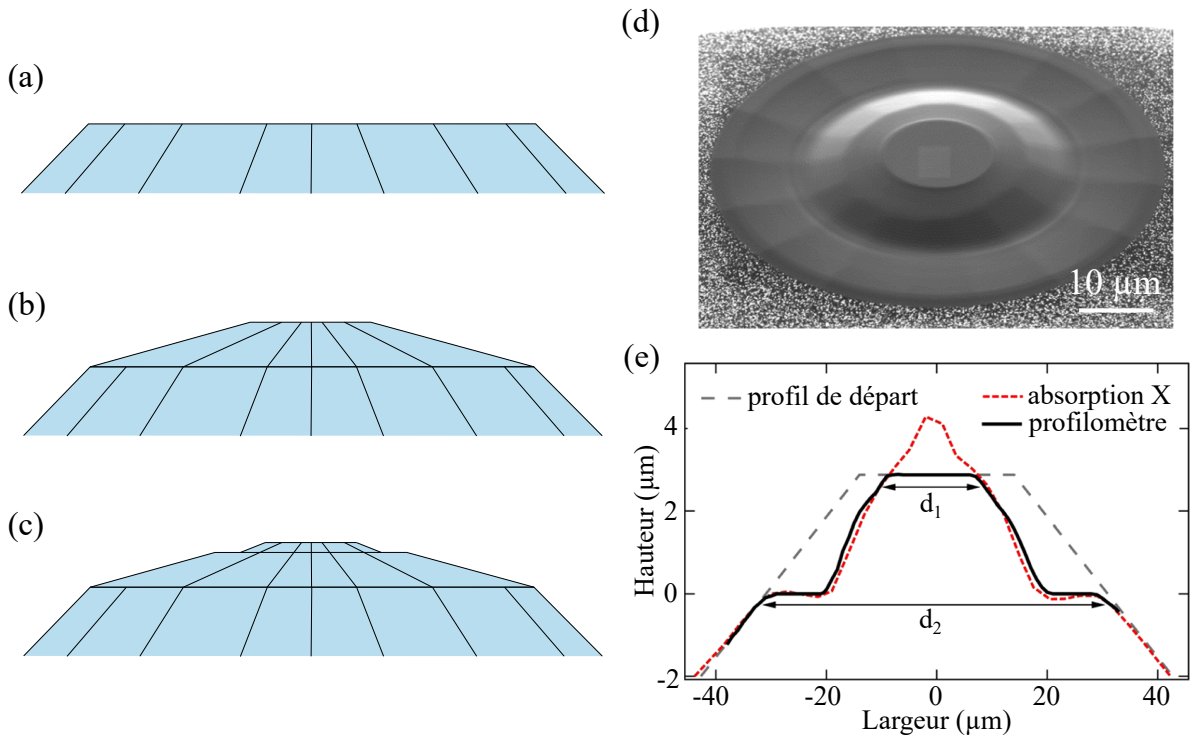
La pression atteinte à l'intérieur de la chambre dépend de plusieurs éléments : de la force appliquée à la face extérieure des enclumes, du rapport entre la surface de la face extérieure des enclumes et la surface de la tête des enclumes, et des caractéristiques du joint (géométrie, matériau) utilisé. Plus on veut atteindre une pression élevée, plus la tête des enclumes doit être petite, ce qui réduit d'autant le volume disponible pour la chambre expérimentale.

Si l'on veut pouvoir atteindre de très hautes pressions, il est nécessaire de concevoir des géométries plus complexes que celle de l'enclume simple (figure 1.2-a) dont la géométrie limite la pression à des valeurs inférieures à  $\approx 120$  GPa avant que les enclumes ne cassent. À l'intérieur de l'enclume, les contraintes se concentrent principalement au niveau de la tête qui est choisie de plus en plus petite pour atteindre les pressions les plus hautes possibles. Différentes géométries plus complexes ont ainsi été testées. Notamment, les enclumes à double étage (figure 1.2-b) permettent de monter jusqu'à 300-400 GPa en répartissant les contraintes sur un volume plus important. Récemment, des enclumes toroïdales [18, 19] construites en usinant la tête de l'enclume avec un faisceau focalisé d'ions ont permis d'obtenir de façon contrôlée et reproductible des pressions de l'ordre de 600 GPa (figures 1.2-c, 1.2-d et 1.2-e) grâce à une répartition optimisée des contraintes sur la tête de l'enclume. Une telle géométrie d'enclume est prometteuse pour atteindre à terme la limite intrinsèque du diamant qui est estimée à environ 1 TPa.

### 1.2.2 Conception de la cellule

La conception de la cellule qui maintient les enclumes doit respecter deux critères principaux : elle doit à la fois apporter un soutien maximal aux enclumes pour éviter qu'elles ne se brisent, tout en laissant un accès optique à l'échantillon suffisant. En 2004, une nouvelle géométrie d'enclume associée à un nouveau type de siège a été conçue conjointement par la société Almax et le physicien R. Boehler [20] (figures 1.3-a et 1.3-b). Ces enclumes "Almax-Boehler" ont l'avantage de reposer sur un cône et non une surface plane, ce qui permet d'augmenter la surface de contact entre le siège de la cellule et le diamant. Cette géométrie autorise une ouverture optique remarquablement grande ( $\approx 70^\circ$ ) tout en ayant une surface d'appui suffisante pour conserver un maintien efficace des enclumes, permettant ainsi d'atteindre de très hautes pressions au niveau de la tête des enclumes.

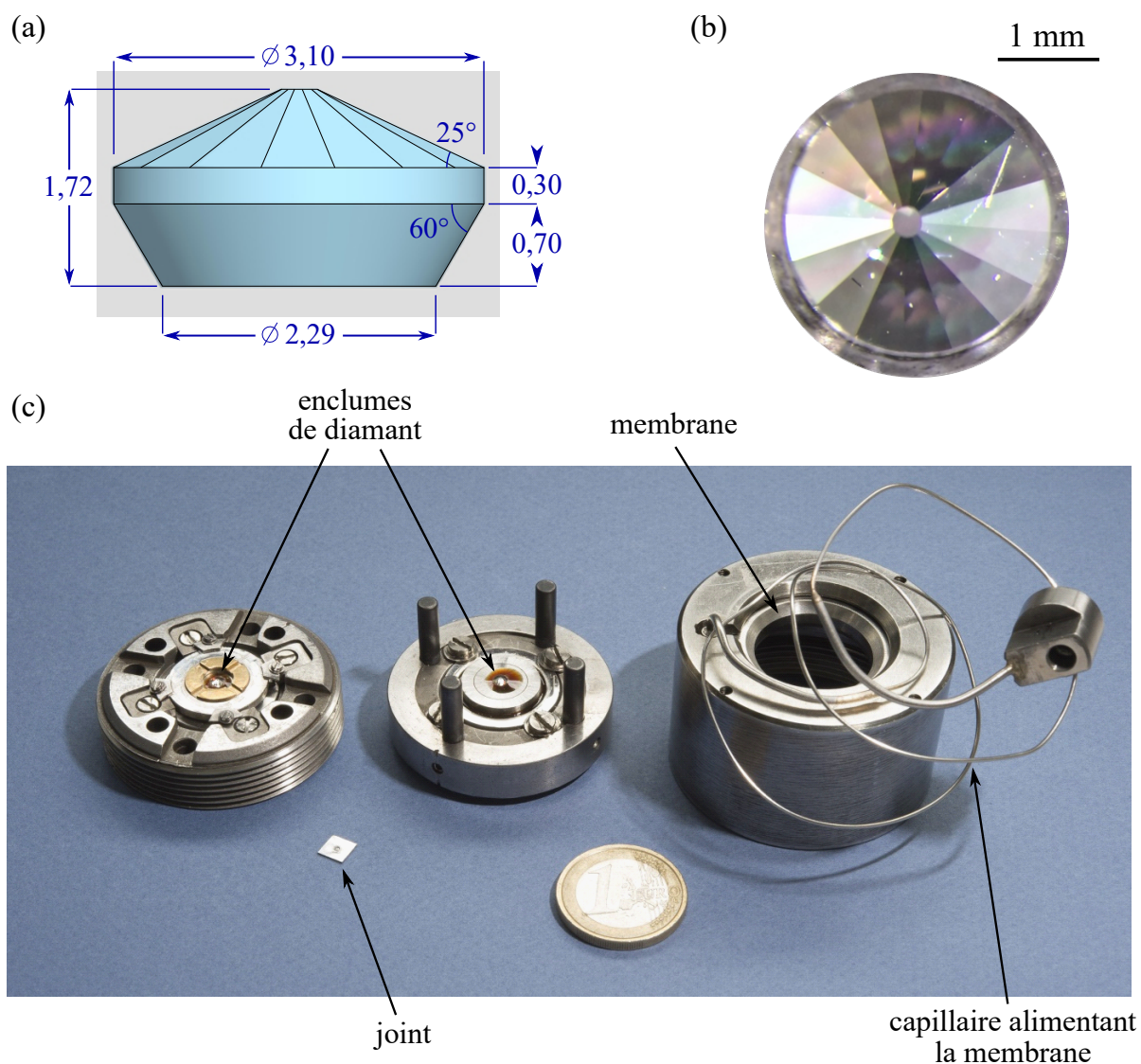
Il existe différentes manières d'appliquer une force aux enclumes dans la cellule. Dans cette thèse, nous utilisons des cellules à membrane [21] : une membrane en forme d'anneau, formée



**FIGURE 1.2 : Schémas représentant les différentes façons de tailler les enclumes.** (a) Enclume simple. (b) Enclume à double étage. (c) Enclume toroïdale. (d) Image prise au microscope électronique à balayage d’une enclume toroïdale, tirée de la référence [18]. (e) Profil de l’extrémité d’une enclume toroïdale, tiré de la référence [18]. La distance  $d_1$  vaut 16 μm et la distance  $d_2$  vaut 60 μm.

par deux feuilles métalliques soudées, est placée sur la face extérieure d’une des enclumes. Cette membrane est ensuite remplie avec un gaz pressurisé, le plus souvent de l’hélium. Le contrôle précis de la pression de ce gaz dans la membrane permet d’augmenter la force appliquée sur l’enclume de façon fine et contrôlée. De plus, la géométrie en forme d’anneau applique naturellement une force symétrique qui permet de maintenir l’alignement et le parallélisme des diamants avec la pression, ce qui est essentiel pour éviter leur casse. Pour donner un ordre d’idée, une pression membrane de quelques dizaines de bar engendre généralement une pression de quelques dizaines de GPa à l’intérieur de la cellule, la pression exacte dépendant évidemment du rapport des surfaces des enclumes.

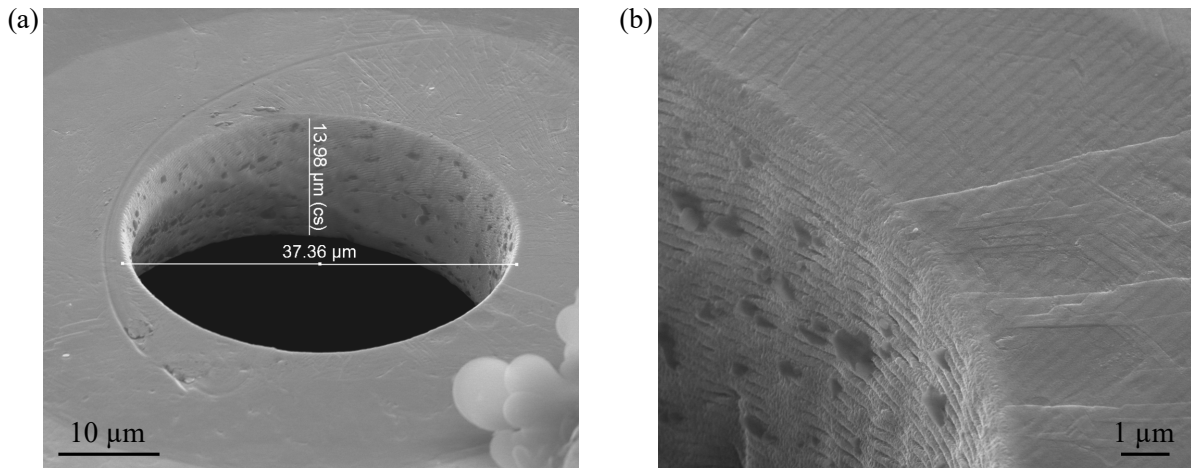
Dans le cadre de cette thèse, nous avons privilégié des cellules construites en CuBe, qui est un alliage non-magnétique. Une photographie d’une telle cellule est présentée figure 1.3-c.



**FIGURE 1.3 :** (a) Dimensions typiques d'une enclume de diamant modèle Almax-Boehler. Image tirée du site commercial d'Almax [22]. Les dimensions sont indiquées en mm. Le siège conique de l'enclume permet une grande ouverture optique de l'ordre de  $70^\circ$  tout en conservant une surface d'appui suffisante pour atteindre de très hautes pressions. (b) Photographie d'une enclume Almax-Boehler utilisée dans le cadre de cette thèse. (c) Photographie d'une cellule composée d'un alliage CuBe. Une fois le joint placé entre les deux enclumes et les deux parties emboîtées puis placées à l'intérieur de la cellule, la force extérieure permettant d'augmenter la pression est appliquée sur une des enclumes par l'intermédiaire d'une membrane annulaire gonflée par un gaz comprimé.

### 1.2.3 Joint, milieu transmetteur et jauge de pression

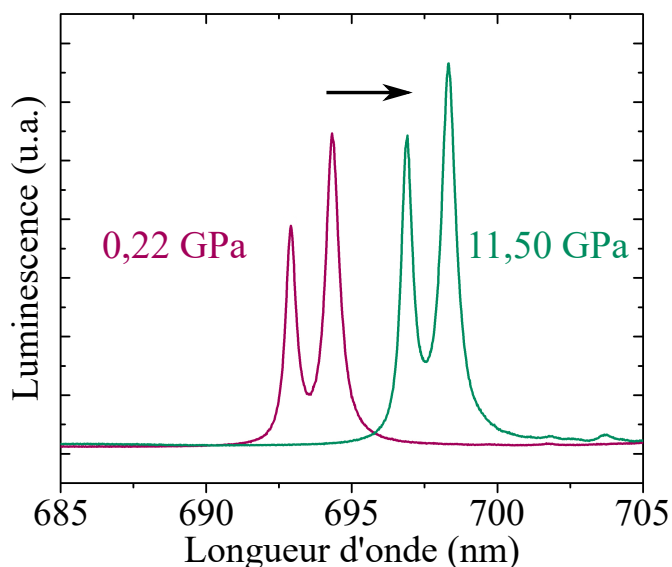
Le joint, placé entre les deux enclumes, joue deux rôles : tout d'abord, il confine latéralement la pression dans une chambre formée par un trou percé au centre du joint. Ensuite, il empêche les deux enclumes d'entrer en contact, ce qui mènerait invariablement à la casse d'une des enclumes. Afin de jouer correctement ses rôles, le joint doit être suffisamment dur pour ne pas trop s'amincir lors de la compression, doit être ductile pour pouvoir se déformer sans se déchirer, et doit être inerte chimiquement vis-à-vis du milieu remplissant la chambre. Le matériau répondant le mieux à tous ces critères est le rhénium. Le trou formant la chambre expérimentale peut être percé de différentes façons. Les équipements disponibles dans l'équipe du CEA-DAM permettent de réaliser le perçage au moyen d'un laser femtoseconde, qui est une technique rapide et précise. La figure 1.4 montre une image d'une cavité percée de cette façon.



**FIGURE 1.4 : (a) Trou percé dans le joint au moyen d'impulsions laser femtosecondes.** Image prise au microscope électronique à balayage. La taille du trou du joint est généralement choisie comme environ un tiers de la taille de la tête de l'enclume associée. **(b) Zoom sur le bord de la paroi du trou.** On peut distinguer des stries dues au balayage du faisceau laser utilisé pour réaliser le perçage. Images extraites de la thèse de B. Guigue [23].

Un milieu transmetteur est chargé dans la chambre expérimental : il a pour rôle de convertir la force axiale imposée par les enclumes en pression uniforme hydrostatique appliquée à l'échantillon. Ses critères de sélection incluent sa non-réactivité chimique vis-à-vis de l'échantillon, sa facilité de chargement dans la chambre, et la qualité de la quasi-hydrostaticité obtenue dans la chambre. Les gaz inertes comme l'hélium et le néon sont ainsi les meilleurs candidats et nous les avons donc privilégiés durant nos expériences. En effet, l'hélium se solidifie vers 10 – 11 GPa à température ambiante pour devenir un solide très mou qui assure une compression hydrostatique de l'échantillon.

Enfin, en plus de l'échantillon, on place généralement un matériau servant de jauge de pression dans la chambre expérimentale. C'est la luminescence du rubis qui est le plus souvent utilisée pour servir de jauge de pression : le spectre de luminescence du rubis présente deux raies dont la longueur d'onde augmente avec la pression (figure 1.5). La modification de la longueur d'onde de ces raies avec la pression est calibrée [24], conduisant à une mesure directe de la pression à l'intérieur de la chambre. En dehors de mesures de luminescence de matériaux, il est aussi possible de calibrer la pression à partir de signaux de diffusion Raman, en utilisant par exemple le déplacement du vibron Raman du diamant. Enfin, on peut utiliser la diffraction d'un métal suffisamment compressible, chimiquement inerte et dont l'équation d'état est connue avec précision. En pratique, c'est l'or qui est le plus couramment employé. Ce type de jauge est plus souvent utilisé lors d'expériences en synchrotron, elle permet alors de se passer d'un montage additionnel nécessaire pour obtenir les signaux optiques de luminescence ou de diffusion Raman. Quelle que soit la jauge de pression utilisée, la valeur obtenue est toujours associée à une incertitude qui est d'autant plus grande que la pression est élevée.



**FIGURE 1.5 : Spectres de luminescence du rubis correspondant à deux valeurs de la pression dans la cellule.** Cette luminescence est obtenue après excitation du rubis par un laser vert. On observe une augmentation de la longueur d'onde des pics de luminescence qui permet d'obtenir une mesure de la pression. Courbes tirées de la thèse de B. Guigue [23].

### 1.3 Techniques de mesures à haute pression

La structure même de la cellule à enclumes de diamant complexifie la transposition des techniques usuelles de mesure sur les échantillons à l'intérieur de la cellule. Les méthodes de mesures les plus performantes sont donc essentiellement optiques à travers les enclumes en exploitant les propriétés de transparence du diamant. Une description exhaustive de toutes les méthodes existantes est faite dans la revue de H.K. Mao *et al* [10]. Ces méthodes incluent notamment la spectroscopie d'absorption et de réflexion, par exemple en infrarouge sur des sources synchrotron [15], mais aussi la spectroscopie Raman, l'observation de la diffusion Brillouin, la spectroscopie de fluorescence, et tous les diagnostics cristallins utilisant la diffraction des rayons X. Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons plus particulièrement aux mesures magnétiques et nous allons donc décrire dans la suite les différentes méthodes de mesures permettant d'accéder aux propriétés magnétiques d'un matériau à l'intérieur d'une DAC.

#### 1.3.1 Méthode de mesures magnétiques utilisant un rayonnement synchrotron

Un très grand nombre de méthodes de mesure fondées sur la spectroscopie de rayons X existent [10], incluant notamment des techniques d'absorption, d'émission, ou de diffusion inélastique [25]. Pour chacune de ces méthodes, il est indispensable d'utiliser comme source X un rayonnement synchrotron afin d'avoir une brillance suffisante pour réaliser les expériences. Elles requièrent donc l'accès à du temps de faisceau dans un synchrotron, ce qui est une première limite à leur généralisation. Parmi ces méthodes, discutons un peu plus en détail du dichroïsme circulaire magnétique de rayons X (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*, XMCD) et de la spectroscopie Mössbauer en synchrotron (aussi connue sous le nom de *Nuclear Resonant Forward Scattering*, NRFS).

La méthode XMCD est fondée sur une comparaison des spectres d'absorption des rayons X dans un champ magnétique obtenus pour deux polarisations circulaires opposées [26]. Elle permet d'accéder à des informations locales sur les propriétés magnétiques telles que le spin ou le moment magnétique orbital des atomes du matériau étudié, et donc d'obtenir des informations sur le comportement magnétique de certains métaux de transition comme le nickel [27]. Cependant, il est difficile d'extraire des informations magnétiques quantitatives à l'aide de cette méthode, aucun modèle théorique n'ayant fait consensus dans la littérature [26].

La spectroscopie Mössbauer conventionnelle est fondée sur l'absorption de rayons gamma par les noyaux atomiques dans un solide, ce qui permet d'étudier avec une grande précision la structure hyperfine des niveaux d'énergie des noyaux atomiques. En utilisant un rayonnement



synchrotron, il est possible d'utiliser le phénomène d'interférence des battements quantiques entre les transitions hyperfines pour générer un signal variable dans le temps et améliorer ainsi la résolution du système. La spectroscopie Mössbauer permet notamment d'obtenir des informations sur le magnétisme local, mais ne fonctionne malheureusement qu'avec certains éléments, incluant principalement le fer. Grâce à cette technique, les propriétés magnétiques du fer ont été étudiées jusqu'à des pressions de l'ordre de 300 GPa [28, 29].

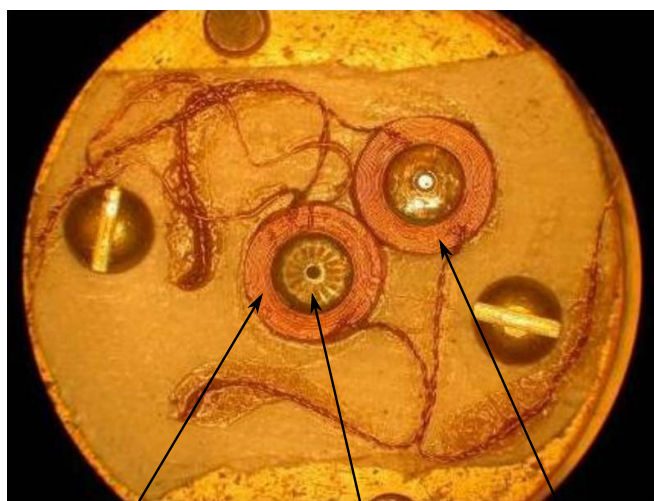
Outre la nécessité de l'utilisation d'un rayonnement synchrotron, ces techniques sondent des transitions électroniques ou nucléaires ce qui les rend difficilement quantitatives. Elles ne sont pas directement sensibles à des phénomènes magnétiques d'ensemble comme l'effet Meissner, l'une des signatures directes de la supraconductivité qui correspond à un diamagnétisme parfait d'un matériau supraconducteur (cf. chapitre 5). Même si une utilisation récente de la spectroscopie synchrotron Mössbauer a permis la détection de la supraconductivité de  $\text{H}_3\text{S}$  [30], ceci n'a été possible que par l'ajout d'une sonde additionnelle en étain à l'intérieur de la cellule : les propriétés magnétiques de la sonde d'étain ont pu être étudiées par spectroscopie Mössbauer et ont ainsi permis d'observer indirectement le comportement magnétique de  $\text{H}_3\text{S}$ .

### 1.3.2 Méthodes de mesures magnétiques utilisables en laboratoire

Il est possible de réaliser des mesures directes de la résistivité d'un matériau à l'intérieur d'une DAC par une mesure à quatre pointes, et cette technique a effectivement été utilisée pour mettre en évidence le caractère supraconducteur de matériaux à haute pression [11, 12, 13]. Cependant, ce type de mesure devient extrêmement délicat à mettre en œuvre lorsqu'on cherche à atteindre des pressions très élevées : les électrodes se déforment voire cassent, ce qui peut entraîner des faux contacts et court-circuits, et donc fausser la mesure ou la rendre peu reproductible.

D'autre part, deux outils sont utilisés à haute pression pour mesurer la susceptibilité magnétique d'un échantillon : les boucles SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) et les bobines couplées par induction. La sensibilité de ces méthodes de mesure est reliée à la notion de *filling factor*, "coefficient de remplissage", qui compare le volume de la zone d'intérêt à l'intégralité du volume sondé par l'outil de mesure. Plus on veut augmenter la pression, plus le volume d'intérêt diminue puisque la taille maximale de la chambre à haute pression dépend de la pression cible. À très haute pression, le rapport signal à bruit devient donc très faible, ce qui oblige à chercher des solutions pour améliorer le *filling factor*.

Les bobines couplées par induction fonctionnent de la façon suivante : un courant alternatif passant dans une bobine d'excitation crée un champ magnétique qui induit un courant dans une bobine réceptrice, et ce champ induit est calibré. L'ajout d'un échantillon magnétique à l'intérieur de la bobine réceptrice va ensuite créer une modification du flux magnétique et donc modifier le courant induit dans la bobine réceptrice. Cette modification permet de remonter à une mesure de la susceptibilité magnétique alternative de l'échantillon. Des bobines de ce type ont été utilisées pour étudier l'influence de la pression sur le caractère supraconducteur de différents matériaux [31] (figure 1.6). Différentes variantes de cette technique, utilisant par exemple des harmoniques supérieures [32], ont été développées afin de réduire le bruit de fond. Cependant la façon la plus efficace d'améliorer le *filling factor* est de miniaturiser la bobine réceptrice pour la placer à l'intérieur de la DAC [33, 34]. La réalisation technique de mesures utilisant ce type de bobines, très fragiles une fois intégrées dans la DAC, est cependant délicate et reste limitée à de faibles pressions et/ou de larges volumes d'échantillon, tout en produisant des résultats peu reproductibles. L'usage d'enclumes en moissanite, plus grandes, permet d'être moins contraint par la place disponible à l'intérieur de la cellule pour y placer la bobine réceptrice [35].

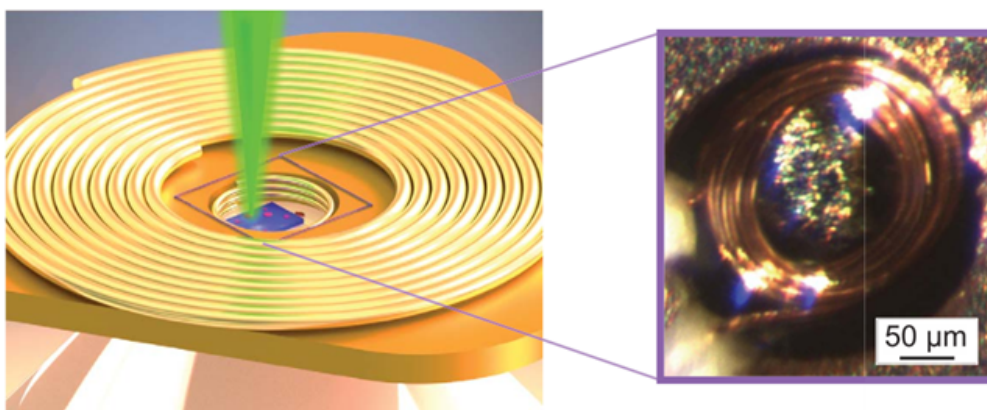


bobine réceptrice

enclume  
de diamant

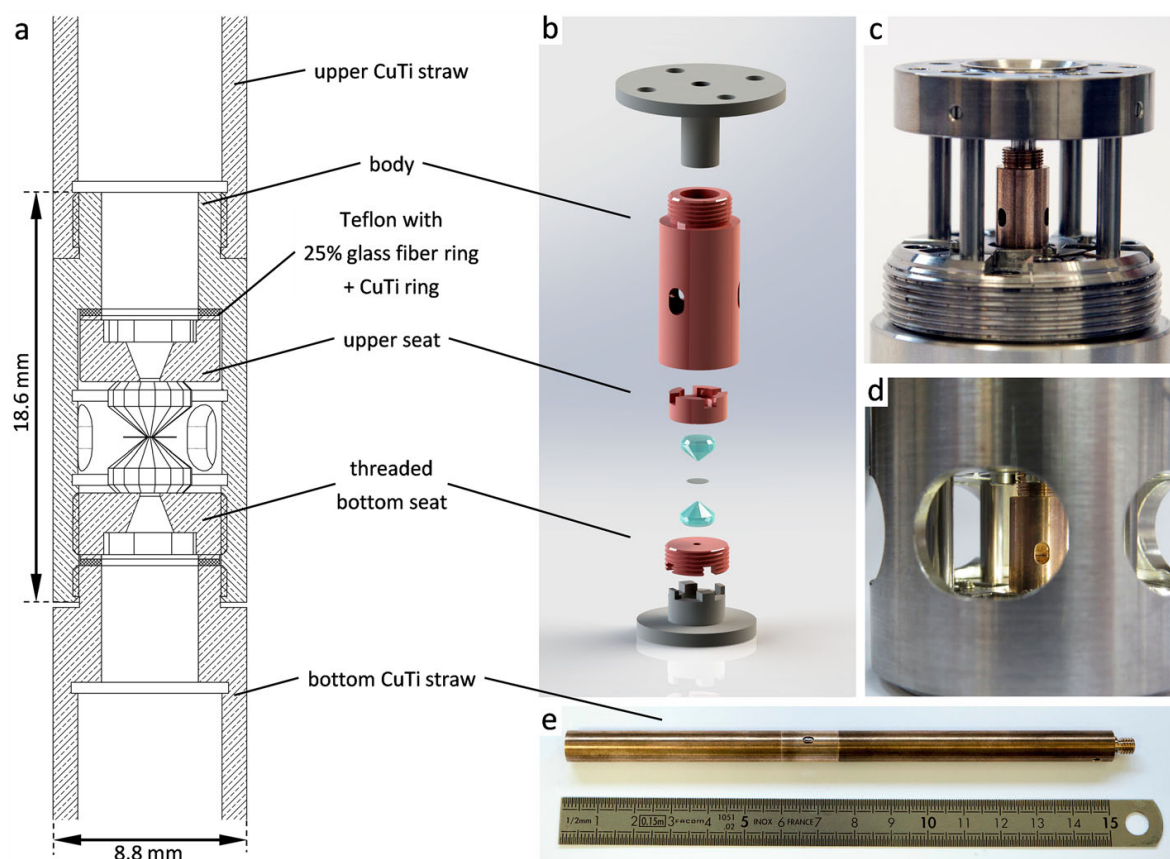
bobine  
d'excitation

**FIGURE 1.6 : Exemple d'utilisation de bobines couplées par induction pour la mesure de la susceptibilité magnétique à l'intérieur d'une DAC.** L'enclume de diamant au centre est entourée de la bobine réceptrice. La bobine d'excitation est placée à côté et enserme une enclume factice pour optimiser la sensibilité du système aux variations de la susceptibilité à l'intérieur de l'enclume étudiée. Image extraite de la référence [31].



**FIGURE 1.7 : Exemple d'utilisation de bobines couplées par induction dans une cellule à enclume de moissanite.** Afin d'améliorer le *filling factor*, la bobine réceptrice est miniaturisée et placée directement à l'intérieur de la chambre à haute pression visible sur l'insert. La grande bobine externe sert de bobine excitatrice. Image extraite de la référence [35].

Le SQUID est un capteur de flux magnétique utilisant l'effet Josephson, qui garantit qu'un courant est transmis par effet tunnel entre deux matériaux supraconducteurs séparés par une couche isolante. Une boucle SQUID est constituée de deux jonctions Josephson en série. Le courant dans la boucle est directement fonction du flux magnétique, et la mesure de la tension aux bornes de la boucle SQUID permet ainsi d'obtenir une mesure du flux magnétique avec une grande sensibilité. Si l'on veut pouvoir exploiter cette sensibilité à haute pression pour compenser le faible *filling factor*, il est cependant nécessaire de concevoir une DAC miniature adaptée à la mesure par SQUID. Cette miniaturisation a été réalisée pour la première fois par P. L. Alireza *et al* [36, 37]. La cellule miniature, qui est insérée en entier dans le SQUID, doit être construite dans un matériau ayant une susceptibilité magnétique minimale comme le CuTi afin de maximiser le signal utile. Il faut ensuite trouver un compromis entre la taille de la chambre expérimentale et la pression que l'on souhaite atteindre : plus on veut atteindre des pressions élevées, plus la chambre est petite et plus le signal résultant de l'échantillon est faible par rapport au bruit généré par la cellule. Des cellules miniatures de ce type ont permis à différentes équipes de réaliser des mesures magnétiques à haute pression à l'aide d'un SQUID [11, 29], sur des échantillons dont la taille est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Cependant, la complexité technique rend particulièrement difficile l'utilisation de cette méthode à très haute pression. Notamment, il semble essentiel de concevoir une cellule permettant à la fois une analyse structurale par diffraction X et une analyse magnétique par SQUID vues les incertitudes liées au processus de synthèse des matériaux à haute pression. Une telle cellule a été conçue par A. Marizy *et al* [38] (figure 1.8). Si le résultat permet bien une double analyse structurale et magnétique, la pression maximale de ce type de dispositif est actuellement limitée à environ 40 GPa.



**FIGURE 1.8 :** Présentation de la DAC miniature adaptée à une mesure SQUID décrite dans la référence [38]. Cette DAC permet de réaliser à la fois une analyse magnétique par SQUID et une analyse structurale par diffraction X. (a) Section de la DAC placée dans les tiges de support avant insertion dans le magnétomètre à SQUID. (b) Vue éclatée de la DAC miniature. (c) et (d) Photographies de la DAC miniature placée dans la cellule mère permettant d'augmenter la pression à l'intérieur de la DAC. (e) Photographie de la DAC miniature placée dans les tiges de support.

Enfin, ces deux méthodes de mesure présentent un inconvénient supplémentaire : elles réalisent toutes les deux une mesure d'ensemble moyennée sur toute la cellule, alors que des inhomogénéités spatiales peuvent être présentes selon l'échantillon étudié. Ces mesures d'ensembles restent de plus confrontées à la diminution rapide du *filling factor* avec la pression.

## 1.4 Conclusion

Ce chapitre a présenté le principe et le fonctionnement de la cellule à enclumes de diamant, qui est l'outil principal permettant d'atteindre des hautes pressions. Différentes méthodes de mesures existent pour sonder les propriétés des matériaux à l'intérieur de la DAC. En particulier, nous nous intéressons ici aux méthodes magnétiques, qui ont été séparées en deux groupes : les méthodes nécessitant l'utilisation d'un rayonnement synchrotron, et les méthodes utilisables en laboratoire. Toutes ces méthodes ont leurs spécificités mais elles souffrent de nombreuses limites.

Il existe par conséquent un besoin réel de développer des techniques de mesure magnétique fonctionnant à haute pression et qui peuvent être utilisées de façon routinière en laboratoire. Ceci nous mène naturellement au travail de recherche réalisé dans le cadre de cette thèse sur l'adaptation à haute pression de la magnéto-métrie à centre NV qui est une technique mûre à pression ambiante.





# Chapitre 2

## La magnétométrie à centres NV en champ large

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>32</b>
<b>2.2</b>	<b>Présentation du centre NV du diamant</b>	<b>32</b>
<b>2.3</b>	<b>Magnétométrie avec un ensemble de centres NV</b>	<b>38</b>
2.3.1	Montage expérimental et acquisition des données	38
2.3.2	Traitement des données et reconstruction du champ magnétique	44
<b>2.4</b>	<b>Application à la mesure de l'aimantation de micro-aimants de permalloy</b>	<b>50</b>
2.4.1	Contexte	50
2.4.2	Présentation des micro-aimants	51
2.4.3	Mesure par les centres NV et modélisation	51
2.4.4	Mesure par un microscope à effet Kerr	55
<b>2.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>58</b>

---



## 2.1 Introduction

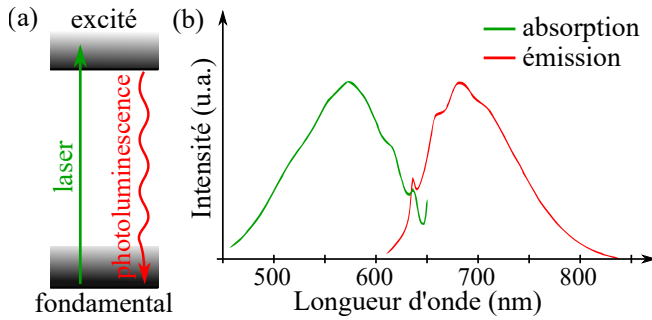
Le centre NV est un centre coloré du diamant [39] dont les propriétés photophysiques uniques en font un outil extrêmement polyvalent : il est en effet utilisé comme source de photons uniques et bit quantique [40, 41, 42, 43] et il permet aussi de réaliser des mesures de température [44, 45], de champ électrique [46], de champs micro-ondes [47, 48, 49], de signaux hyperfréquences [50], de contraintes mécaniques [51, 52], et surtout de champs magnétiques [9, 53, 54, 55]. Les applications utilisant le centre NV s'intègrent dans de nombreux domaines aussi variés que la géologie [56], la biologie et les milieux vivants [57, 58], ou encore la cartographie de courant en micro-électronique [59, 60].

Dans le cadre de cette thèse, c'est pour sa sensibilité au champ magnétique que nous nous intéressons au centre NV. Dans ce chapitre, nous allons donc décrire les propriétés du centre NV et montrer de quelle façon il est possible de l'utiliser pour réaliser un magnétomètre à pression ambiante. Nous détaillerons notamment le processus permettant la reconstruction des trois composantes vectorielles du champ magnétique appliqué à un ensemble de centres NV, et montrerons comment cette mesure permet de déterminer l'aimantation d'une micro-structure magnétique.

## 2.2 Présentation du centre NV du diamant

Le centre NV est une impureté à l'échelle atomique du cristal de diamant formée de l'association d'un atome d'azote (*nitrogen* N) se substituant à un atome de carbone et d'une lacune (*vacancy* V) placée sur un site cristallographique adjacent. Ce défaut a deux états de charge connus : une forme neutre comportant cinq électrons, le  $NV^0$ , et une forme chargée négativement comportant six électrons, le  $NV^-$ , dont seulement deux sont non-appariés [61, 62]. Dans toute cette thèse, sauf mention contraire, nous nous intéressons uniquement à l'état de charge  $NV^-$  et le désignons par le sigle NV.

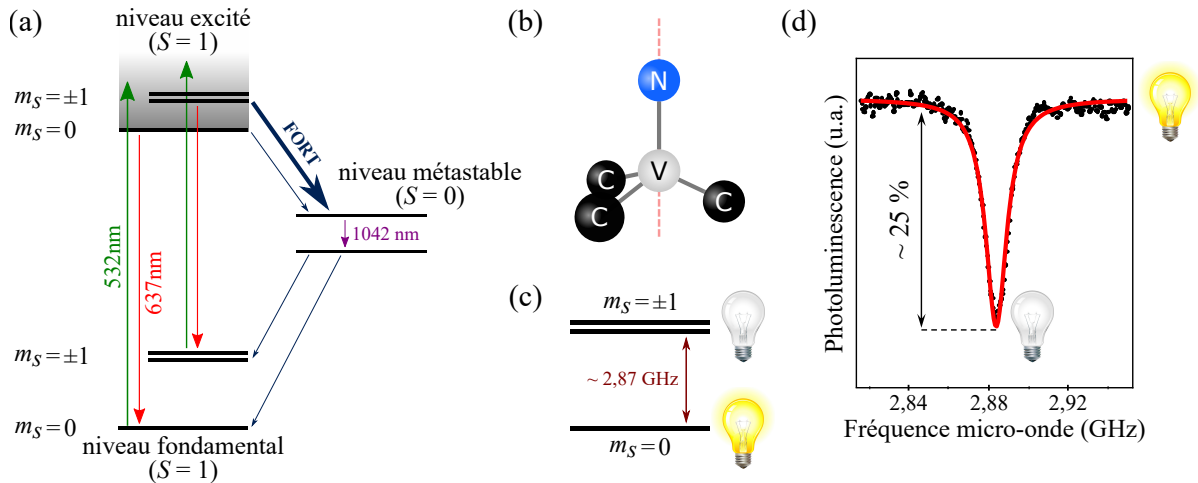
Le centre NV se comporte comme une molécule piégée au sein du diamant, avec une symétrie  $C_{3v}$  [62]. Il présente des niveaux d'énergie séparés d'une quantité correspondant à une raie à zéro phonon dont la longueur d'onde est 637 nm, ce qui rend donc son excitation et la collection de sa photoluminescence possibles dans le domaine visible (figure 2.1). En raison d'une forte interaction électron-phonon [63], les raies d'absorption et d'émission sont fortement élargies et décalées l'une de l'autre, ce qui permet d'exciter le centre NV à l'aide d'un laser émettant à la longueur d'onde de 532 nm et de collecter sa luminescence en la filtrant autour de la longueur d'onde de 700 nm. Comparé à la majorité des boîtes quantiques semi-conductrices ou des molécules de colorant qui ont tendance à clignoter ou blanchir, le centre NV a l'immense avantage d'être parfaitement photostable à température ambiante [6].



**FIGURE 2.1 :** (a) Représentation simplifiée des niveaux d'énergie du centre NV. (b) Spectres optiques d'absorption et d'émission du centre NV. L'élargissement des raies d'absorption et d'émission et leur décalage l'une de l'autre sont clairement visibles. Image adaptée de la thèse de L. Rondin [64].

Puisque le centre NV comporte deux électrons non-appariés, sa structure énergétique est constituée d'un niveau triplet de spin de nombre quantique de spin  $S = 1$ , et d'un niveau singlet de nombre quantique de spin  $S = 0$ . Les transitions optiques décrites précédemment se produisent entre le niveau fondamental et le niveau excité du centre NV, qui sont tous les deux des niveaux triplets. Chacun de ces niveaux est composé d'états décrits par le nombre quantique  $m_S$  représentant la projection du spin sur l'axe N-V reliant l'azote à la lacune, qui est l'axe de quantification intrinsèque du centre NV. L'interaction spin-spin entre les deux électrons lève la dégénérescence entre les états  $m_S = \pm 1$  et l'état  $m_S = 0$ , qui sont ainsi séparés en fréquence d'environ 2,87 GHz. À ces niveaux triplets s'ajoute un niveau singlet métastable, dont on peut schématiser la structure par deux états intermédiaires séparés d'une énergie correspondant à une longueur d'onde infrarouge à 1042 nm. La transition entre ces deux états intermédiaires donne un long temps de vie d'environ 200 ns au niveau singlet, d'où son nom de niveau métastable. Puisque les chemins menant à cette transition sont non-radiatifs et que la transition elle-même se produit à une longueur d'onde très différente de la transition principale, nous qualifierons la transition par le niveau métastable de "non-radiative". La figure 2.2-a présente cette structure énergétique simplifiée du centre NV. Une description plus complète et détaillée peut notamment être trouvée dans la référence [62].

Considérons maintenant le centre NV lorsqu'il est soumis à une excitation optique. L'absorption optique et la luminescence décrites précédemment conservent la projection de spin  $m_S$  en obéissant à une règle de sélection particulière liée à l'absence quasi-totale de couplage spin-orbite dans le centre NV. Cette règle de sélection impose donc  $\Delta m_S = 0$  pour les transitions radiatives à température ambiante [62]. Par ces seules transitions, le centre NV conserve donc sa projection de spin initiale. Cependant, une fois dans le niveau excité le centre NV peut relaxer en suivant une deuxième voie : une transition non-radiative induite par une interaction avec les phonons mène vers le niveau métastable. Non seulement cette transition ne conserve pas  $m_S$ , mais elle a de plus des taux de probabilité différents selon le nombre quantique  $m_S$ . En effet, les états  $m_S = \pm 1$  du niveau excité ont une probabilité beaucoup plus forte de transiter vers le niveau métastable que l'état  $m_S = 0$  du niveau excité. Le niveau métastable relaxe



**FIGURE 2.2 :** (a) **Structure simplifiée des niveaux d'énergie du centre NV.** Il existe deux voies de désexcitation possibles depuis le niveau excité du centre NV : l'une est radiative et émet une photoluminescence rouge, l'autre est non-radiative et passe par un niveau métastable. Le taux de transition des états  $m_S = \pm 1$  vers le niveau métastable est plus important que celui de l'état  $m_S = 0$ , ce qui entraîne une différence de photoluminescence entre ces états, et une polarisation dans l'état  $m_S = 0$  lors d'une excitation continue du centre NV. (b) **Représentation schématique de la structure physique du centre NV.** L'axe de quantification est l'axe reliant l'azote à la lacune, en rouge. (c) **Schéma de principe d'une détection optique de résonance magnétique (ODMR).** Une excitation micro-onde résonante avec la transition permet de transférer les populations de l'état  $m_S = 0$  vers les états  $m_S = \pm 1$ , et donc d'observer une chute de l'intensité de photoluminescence émise par le centre NV. (d) **Spectre ODMR typique obtenu avec un centre NV unique.** Le repérage de la position en fréquence à laquelle se produit la diminution de luminescence permet de déterminer la fréquence de résonance de la transition du spin électronique du centre NV.

ensuite indifféremment entre les deux états du niveau fondamental. Cette différence entre les taux de transition vers le niveau métastable est cruciale pour l'usage du centre NV en tant que magnétomètre. En effet, elle a deux conséquences :

- Une polarisation optique dans l'état  $m_S = 0$  du niveau fondamental : si le centre NV est initialement dans l'état  $m_S = 0$ , puisqu'il subit majoritairement des transitions radiatives conservant l'état de spin, il reste dans l'état  $m_S = 0$ . Au contraire, si le centre NV est initialement dans l'un des états  $m_S = \pm 1$ , il a une probabilité non-négligeable de se désexciter *via* le métastable vers l'état  $m_S = 0$  du niveau fondamental. Après suffisamment de cycles d'absorption/émission sous une excitation optique continue, le centre NV sera alors pompé optiquement dans l'état  $m_S = 0$  [65].
- Une quantité de photoluminescence dépendant du spin : puisque la désexcitation *via* le métastable est non-radiative, un centre NV initialement dans l'état  $m_S = 0$ , appelé "état brillant", émet davantage de photons visibles qu'un centre NV initialement dans les états  $m_S = \pm 1$ , appelés "états sombres". Cette différence de luminescence permet ainsi de dé-

terminer optiquement l'état de spin du centre NV en discriminant l'état  $m_S = 0$  des états  $m_S = \pm 1$ .

L'association de ces deux propriétés permet de réaliser une détection optique de la résonance magnétique du centre NV (*Optical Detection of Magnetic Resonance*, ODMR). Tout d'abord, une illumination laser polarise le centre NV dans l'état  $m_S = 0$ . Une excitation micro-onde est ensuite appliquée en scannant la fréquence autour de la fréquence de résonance des transitions  $m_S = 0 \rightarrow m_S = \pm 1$  à 2,87 GHz. Lorsque la fréquence micro-onde est résonnante avec la transition entre  $m_S = 0$  et  $m_S = \pm 1$ , un transfert de population est réalisé de l'état brillant vers l'état sombre, entraînant une baisse de l'intensité de photoluminescence qui est enregistrée en continu. Un tel spectre, appelé spectre ODMR, est présenté sur la figure 2.2-d.

En présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$ , l'effet Zeeman lève la dégénérescence entre les états  $m_S = +1$  et  $m_S = -1$ . Le spectre ODMR du centre NV se dédouble alors en deux pics de résonances correspondant aux transitions  $m_S = 0 \rightarrow m_S = +1$  et  $m_S = 0 \rightarrow m_S = -1$  (figure 2.3). En effet, si l'on néglige l'interaction du centre NV avec les spins nucléaires voisins [66], l'impact des contraintes mécaniques et l'influence d'un champ magnétique transverse, on peut décrire la structure du centre NV par le Hamiltonien suivant [9] :

$$\hat{\mathcal{H}}/h = DS_Z^2 + \frac{g\mu_B}{h} \hat{S} \cdot \vec{B} \quad (2.1)$$

avec  $g = 2,003$  le facteur de Landé<sup>1</sup> du centre NV [67],  $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$  le magnéton de Bohr pour un spin électronique,  $h$  la constante de Planck,  $\hat{S}$  l'opérateur sans dimension de spin 1 de l'électron, et  $D \approx 2,87 \text{ GHz}$  est le paramètre représentant l'interaction spin-spin du niveau fondamental c'est-à-dire la séparation en champ nul entre les états  $m_S = 0$  et  $m_S = \pm 1$ . La direction  $Z$  est fixée par l'axe reliant l'atome d'azote à la lacune. Une description plus complète du Hamiltonien dans le cas où les contraintes mécaniques ne sont pas négligeables sera faite dans le chapitre 3.

La résolution de ce Hamiltonien par diagonalisation de la matrice associée permet ensuite d'extraire trois vecteurs propres associés à trois énergies propres. On peut alors travailler dans l'approximation des champs faibles et obtenir l'expression suivante de la différence de fréquence  $\Delta_{\text{Zeeman}}$  entre les deux états  $m_S = +1$  et  $m_S = -1$  :

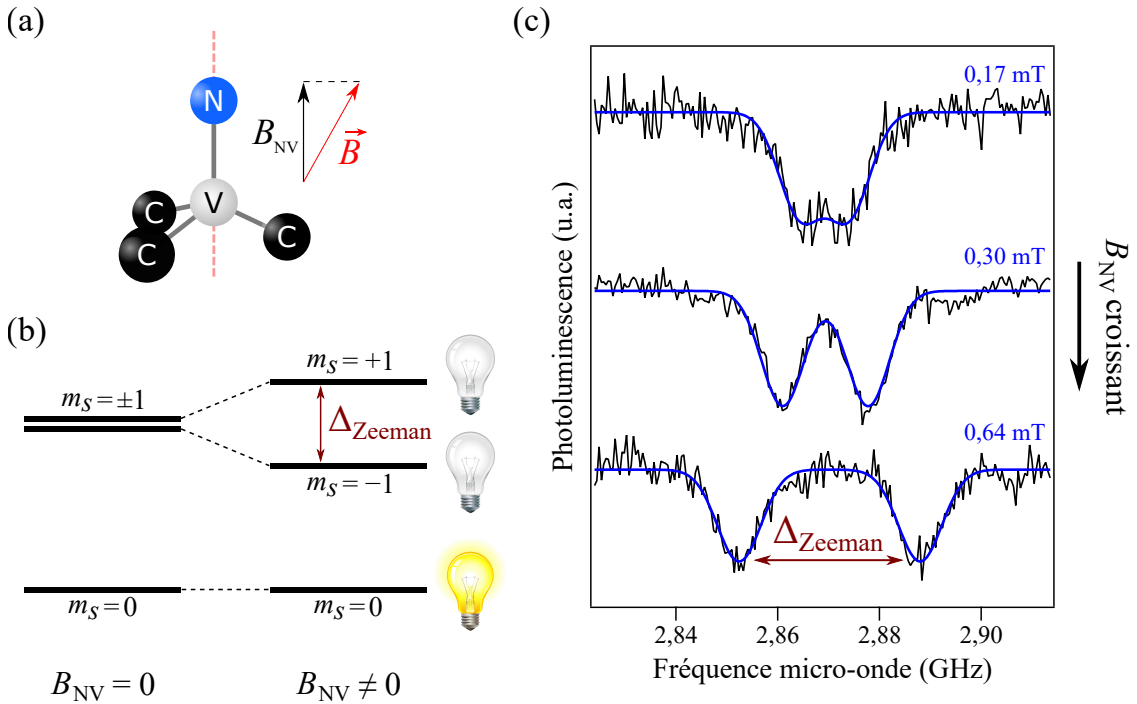
$$\Delta_{\text{Zeeman}} \approx 2 \frac{g\mu_B}{h} \cdot B_{\text{NV}} \quad (2.2)$$

---

1. La valeur du facteur de Landé du centre NV est très proche de celle d'un électron isolé  $g_{\text{électron}} = 2,002$ , conséquence de la quasi-absence de couplage spin-orbite dans les états fondamentaux.

$B_{\text{NV}}$  est ici la projection du champ magnétique sur l'axe du centre NV. Cette expression est exacte si le champ magnétique est parfaitement aligné avec l'axe du centre NV, et reste raisonnable tant que la composante transverse du champ magnétique n'est pas trop élevée c'est-à-dire inférieure à  $\sim 15$  mT. Quantitativement, on a ainsi :

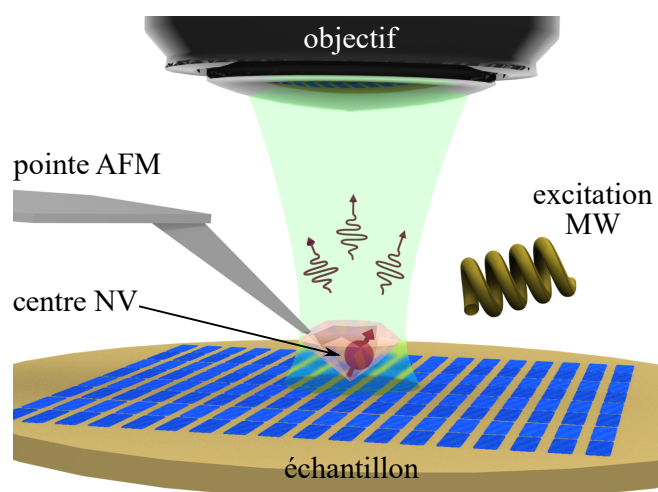
$$\frac{\Delta_{\text{Zeeman}}}{B_{\text{NV}}} \approx 56 \text{ MHz/mT} \quad (2.3)$$



**FIGURE 2.3 :** (a) Application d'un champ magnétique sur le centre NV. Dans le régime des champs faibles, seule la projection du champ magnétique sur l'axe du centre NV détermine la position en fréquence des résonances. (b) Structure simplifiée des niveaux d'énergie du centre NV en présence d'un champ magnétique. L'effet Zeeman lève la dégénérescence en séparant les états  $m_S = +1$  et  $m_S = -1$ . (c) Évolution du spectre ODMR obtenu sur un centre NV unique en fonction du champ magnétique appliqué. On observe nettement l'augmentation progressive de la séparation entre les fréquences de résonance. Image adaptée de la thèse de M. Lesik [68].

L'utilisation des centres NV pour la magnétométrie peut être réalisée de plusieurs manières différentes. Une première façon de faire consiste à utiliser un centre NV unique placé au bout de la pointe d'un AFM (*Atomic Force Microscope, microscope à force atomique*) [9] (figure 2.4). On peut par exemple utiliser un nanodiamant ou même une pointe entière en diamant contenant un centre NV unique. L'échantillon d'étude est ensuite balayé, et la collection de la photoluminescence du centre NV par un microscope confocal permet de réaliser une mesure du champ magnétique créé par l'échantillon avec une résolution spatiale extrême qui peut atteindre le nanomètre. La sensibilité au champ magnétique d'un tel dispositif est essentiellement limitée par

la hauteur de vol du centre NV à l'intérieur de la pointe. L'usage d'un centre NV unique facilite l'utilisation de séquences d'acquisition plus complexes comme la séquence de Ramsey ou des techniques d'écho de spin, qui permettent d'améliorer la sensibilité du système pour mesurer des champs magnétiques oscillant.



**FIGURE 2.4 : Schéma de principe d'un magnétomètre à pointe utilisant un centre NV unique.** Un nanodiamant contenant un centre NV unique est placé au bout d'une pointe AFM. Une antenne micro-onde excite le centre NV, qui est polarisé par un laser vert à travers un objectif de microscope. Ce même objectif collecte la luminescence rouge résultante. L'échantillon est ensuite scanné sous la pointe pour mesurer le champ magnétique sur toute sa surface. Image adaptée de la thèse de L. Rondin [64].

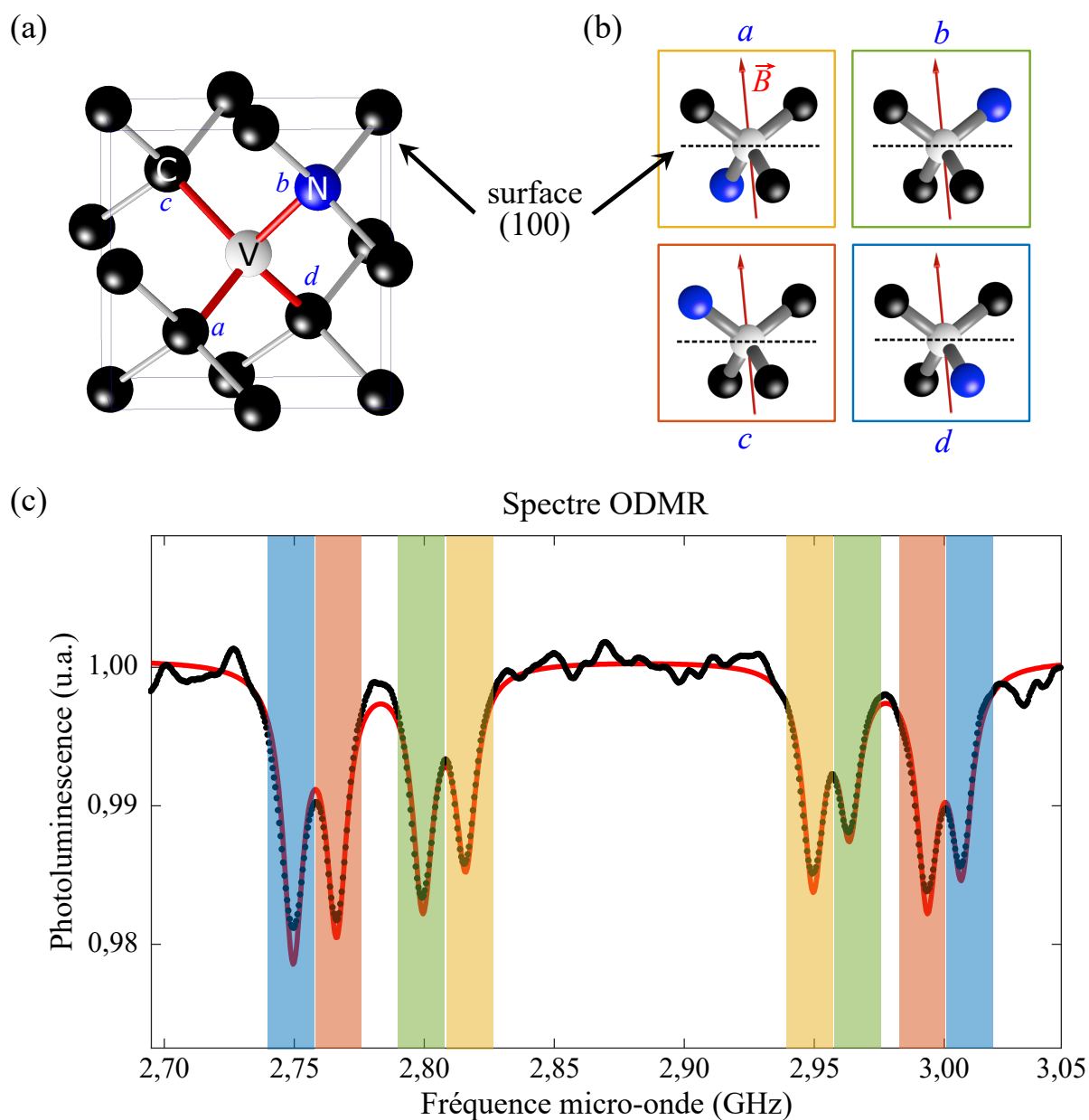
Une autre approche pour gagner en sensibilité consiste à utiliser un ensemble de centres NV. En effet, la sensibilité est liée au rapport signal à bruit qui est limité par le bruit de photon. Elle évolue donc en fonction du nombre  $N$  de centres NV utilisés, avec une loi en  $\sqrt{N}$  [54]. En pratique, l'utilisation d'un ensemble de centres NV entraîne une diminution du contraste par rapport à un centre NV unique, principalement à cause du temps de cohérence raccourci des centres NV en raison des fortes concentrations en azote présentes dans de tels échantillons [69]. Cependant le gain en sensibilité reste appréciable, d'autant plus qu'il est couplé à une augmentation drastique de la vitesse d'acquisition puisque le signal lumineux est plus important. L'usage d'un ensemble de centres NV simplifie aussi grandement l'acquisition expérimentale, au détriment d'une diminution de la résolution spatiale qui devient restreinte par la limite de diffraction optique. Enfin, précisons que la collection du signal lumineux émis par un unique centre NV à travers une enclume de diamant représente un défi qui demande probablement de concevoir des enclumes adaptées moins épaisses que celles habituellement utilisées. Nous nous sommes donc concentrés sur la magnétométrie utilisant un ensemble de centres NV dans le cadre de ma thèse, pour pouvoir l'adapter plus directement à l'utilisation dans une cellule à enclumes de diamant.

À moins que l'on ne cherche à contrôler leur orientation durant leur synthèse [70, 71], les centres NV se répartissent de façon équiprobable entre les quatre différentes orientations possibles dans la maille cristalline du diamant, qui correspondent aux directions cristallines (111) (figure 2.5-a). Rappelons que la séparation entre les fréquences de résonance induite par l'effet Zeeman est proportionnelle à la projection du champ magnétique sur l'axe du centre NV. Lorsqu'on trace un spectre ODMR en mesurant la photoluminescence produite par un ensemble de centres NV, on observe donc quatre paires de pics de résonance : chaque paire correspond à une famille de centres NV ayant une orientation spécifique (111) dans la maille cristalline (figure 2.5-c). L'acquisition d'un spectre ODMR à l'aide d'un ensemble de centres NV permet ainsi d'obtenir quatre mesures de la projection du champ magnétique appliqué aux centres NV, selon quatre orientations différentes. Comme nous le verrons dans la suite (voir section 2.3.2), ces quatre mesures corrélées rendent ensuite possible la reconstruction complète du champ magnétique vectoriel ainsi détecté.

## 2.3 Magnétométrie avec un ensemble de centres NV

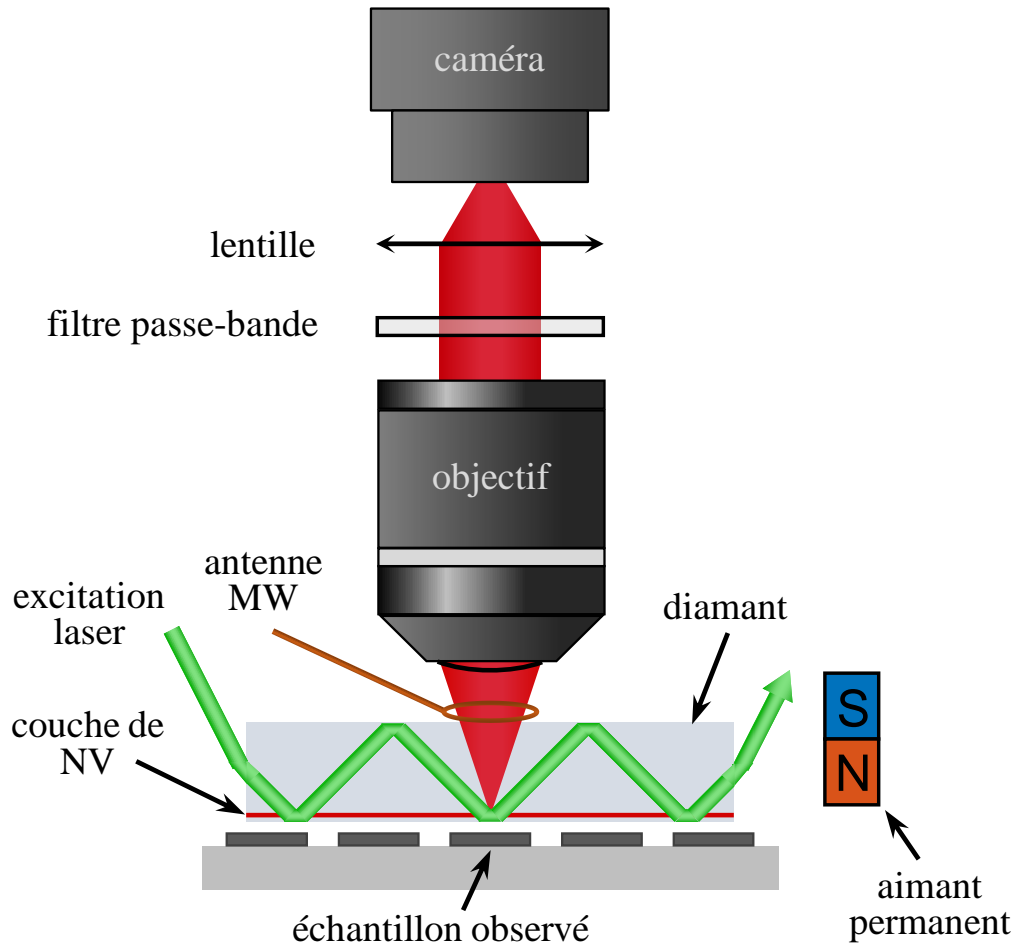
### 2.3.1 Montage expérimental et acquisition des données

Un exemple de montage permettant de réaliser une mesure de champ magnétique vectoriel avec un ensemble de centres NV est présenté figure 2.6. Il s'agit d'un montage standard de microscopie de fluorescence : une large zone de centres NV est excitée par un laser vert, et la luminescence résultante est collectée par un objectif, filtrée et imagée sur une caméra. Une antenne micro-onde est utilisée pour scanner les fréquences de résonance des centres NV, et un champ magnétique extérieur est appliqué afin de séparer les contributions des différentes orientations des centres NV. Pour chaque valeur de fréquence micro-onde, une image de la luminescence émise par l'ensemble de la zone observée est enregistrée par la caméra. Revenons sur chacun de ces éléments.



**FIGURE 2.5 :** (a) Le centre NV peut prendre quatre orientations différentes au sein de la maille du diamant. (b) La projection d'un champ magnétique  $\vec{B}$  orienté de façon quelconque est par conséquent différente pour chacune de ces familles de centres NV. (c) **Spectre ODMR typique obtenu sur un ensemble de centres NV.** Les centres NV utilisés ici sont répartis de façon équiprobable selon les quatre directions (111) du cristal de diamant. Chaque paire de pics correspond aux fréquences de résonance d'une famille donnée de centres NV. Les bandes de couleurs indiquent ici l'association avec les familles encadrées représentées sur la figure (b).





**FIGURE 2.6 : Exemple de montage de magnétométrie en champ large avec des ensembles de centres NV.** On utilise un diamant avec une couche dense de centres NV proche de la surface du cristal. Cette surface est placée à proximité de l'échantillon d'étude. Un laser vert permet de réaliser le pompage des centres NV, par exemple après réflexion totale à l'intérieur du diamant. Une antenne micro-onde permet de sonder les niveaux des centres NV. La luminescence rouge émise par les centres NV est collectée par un objectif de microscope, sélectionnée spectralement par un filtre, puis projetée par une lentille sur une caméra. Il est possible d'utiliser un aimant permanent pour séparer les contributions des différentes familles de centres NV présentes dans le diamant.

- **Centres NV et diamant.** La création de centres NV dans un diamant peut être réalisée par implantation ionique [72] : des ions azote émis par une source pénètrent dans le diamant et prennent la place d'atomes de carbone. Cette opération crée simultanément des lacunes, que l'on fait ensuite migrer par recuit du diamant. La migration des lacunes mène à la formation des centres N-V. Puisque le montage de microscopie présenté ici n'est pas un montage confocal, la profondeur de champ du système de collection est grande : le signal de luminescence collecté est donc sommé sur toute une épaisseur. Afin d'éviter une diminution de la résolution spatiale du système lorsqu'on est en présence d'un gradient spatial de champ magnétique important, il est nécessaire de limiter l'épaisseur de la couche implantée. Le diamant utilisé dans la partie suivante 2.4 est un diamant ultrapur monocristallin, créé par dépôt assisté par plasma (*Chemical Vapor Deposition*, CVD). C'est un parallélépipède orienté (100) de dimensions  $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 0,25\text{ mm}$ , implanté avec une couche de centres NV épaisse de  $\approx 5\text{ nm}$  à  $\approx 8\text{ nm}$  de la surface, dont la densité surfacique est estimée à  $10^4\text{ NV}/\mu\text{m}^2$  [73].
  
- **Excitation laser.** Il existe deux façons principales d'exciter les centres NV avec un faisceau laser. La première approche consiste à procéder à un éclairage direct du diamant à travers l'objectif, il est alors nécessaire d'ajouter un miroir dichroïque au montage pour séparer la voie d'excitation et la voie de la collection de la luminescence. La deuxième approche consister à éclairer le diamant par la tranche, de manière à réaliser une succession de réflexions totales à l'intérieur du diamant (figure 2.6). L'avantage principal de cette méthode est le confinement du laser à l'intérieur du diamant : aucun transfert de puissance n'est réalisé vers l'échantillon, ce qui peut être essentiel lorsque l'échantillon observé est susceptible d'être endommagé par l'éclairement ou le chauffage. En l'absence de contraintes de ce type, la première configuration a l'avantage de la simplicité et permet d'obtenir un éclairage homogène, sur toute la zone d'intérêt. Dans le cas des échantillons que nous avons observé, cette zone fait généralement environ  $100\text{ }\mu\text{m}$  de côté. Une puissance laser de quelques centaines de mW permet d'atteindre une intensité résultante d'environ  $20\text{ W}/\text{mm}^2$  au niveau des centres NV, qui semble être un bon compromis pour obtenir suffisamment de luminescence tout en limitant l'élargissement des raies ODMR causé par une puissance laser trop élevée [74].
  
- **Collection de la luminescence.** Il faut choisir entre deux options. Un montage confocal associé à une APD (*Avalanche PhotoDiode*, photodiode à avalanche) permet de combiner une sélection spatiale dans les trois dimensions particulièrement efficace dans la direction de l'axe optique, à un capteur très sensible avec un très bon rapport signal à bruit. Cependant, un tel montage demande de scanner toute la surface d'intérêt pour reconstruire

l'image point par point. Cette méthode, sensible mais lente, est adaptée à l'usage de centres NV uniques. Dans notre cas, l'usage d'un ensemble de centres NV et l'étude d'échantillons créant un champ magnétique sur une large zone favorisent l'utilisation d'un détecteur prenant une image de toute la zone d'observation à la fois, c'est-à-dire une caméra. Nous utilisons une caméra CMOS (modèle IDS UI-3240CP-NIR-GL Rev.2). Cette caméra est un modèle industriel simple ayant généralement des performances suffisantes pour nos applications grâce à la forte densité de centres NV utilisée qui génèrent ainsi une forte luminescence. Remarquons que d'après le travail de Wojciechowski *et al* [75], des caméras CMOS de meilleure qualité, de type sCMOS, ou des caméras *lock-in*, c'est-à-dire à verrouillage de phase, permettraient d'améliorer le rapport signal à bruit et la sensibilité de la détection magnétique.

Il est nécessaire de filtrer la luminescence des centres NV : ce filtrage permet d'éliminer le signal de fond provenant notamment de l'excitation laser, mais aussi d'occulter au maximum la luminescence parasite pouvant être émise par les centres NV<sup>0</sup>. Nous avons choisi un filtre passe-bande centré autour de 697 nm ayant une largeur spectrale de 75 nm (Semrock FF01-697/75). L'objectif de microscope doit lui aussi être choisi en fonction de l'échantillon d'intérêt et de la taille de la zone observée : il faut trouver un compromis entre l'ouverture numérique et le champ de vision. Dans certains cas, il est possible d'utiliser des objectifs à immersion pour maximiser l'ouverture numérique et donc la collection du signal. Cependant le haut niveau de luminescence émis par les ensembles de centres NV nous permet d'utiliser des objectifs ayant un grand champ de vision pour observer une zone d'environ 100  $\mu\text{m}$  de côté en une seule prise. Ainsi les mesures à pression ambiante ont été réalisées avec des objectifs ayant de faibles grossissements : 10 $\times$ , 20 $\times$  ou 40 $\times$  ; et de faibles ouvertures numériques : de 0,25 à 0,4.

- **Excitation micro-onde.** Les dispositifs généralement utilisés pour réaliser l'excitation micro-onde des centres NV sont constitués d'une antenne reliée à un générateur micro-onde. Différentes conceptions d'antenne sont possibles : on peut par exemple utiliser un simple fil placé à proximité des centres NV. Dans notre cas, afin d'obtenir une excitation la plus homogène possible sur toute la surface des centres NV éclairés par l'excitation laser, nous avons choisi d'utiliser une boucle d'un diamètre d'environ 1 mm en fil de cuivre isolé, de diamètre 100  $\mu\text{m}$ . Cette boucle forme un court-circuit à l'extrémité d'un câble qui est relié à un générateur micro-onde (Rohde & Schwarz R&S SMB100A) pouvant délivrer une puissance de 30 dBm<sup>1</sup> jusqu'à des fréquences de 3,2 GHz. En pratique, nous limitons généralement la puissance micro-onde à environ 20 dBm selon la qualité de l'antenne utilisée pour éviter un trop fort élargissement des raies ODMR [74].

---

1. 30 dBm = 1 W

- **Champ magnétique appliqué.** Pour pouvoir profiter des mesures réalisées selon les quatre orientations des centres NV, le plus simple est d'appliquer un champ magnétique de référence ayant une valeur de projection différente selon les quatre directions des centres NV. De cette façon, les résonances associées à chaque famille dans le spectre ODMR résultant sont clairement séparées. Le plus direct pour appliquer un tel champ est d'utiliser un aimant permanent, et c'est de cette façon qu'ont été obtenus la majorité des résultats de cette thèse. Cette technique ne permet cependant pas un contrôle efficace de l'orientation du champ appliqué, et empêche d'éteindre et de rallumer le champ magnétique à l'identique de façon reproductible. Pour faire face à ces inconvénients, nous avons développé un système de bobines de Helmholtz trois axes permettant d'appliquer un champ magnétique homogène sur toute la zone d'intérêt, avec une amplitude pouvant atteindre environ 15 mT dans une direction quelconque choisie dans l'espace (voir annexe B).
- **Pilotage et acquisition des données.** Dans toute cette thèse, nous avons réalisés des expériences de magnétométrie en utilisant une excitation laser et une excitation micro-onde continues. La procédure d'acquisition est la suivante : les fréquences micro-ondes sont scannées par le générateur, et à chaque valeur de fréquence une image de la luminescence des centres NV est enregistrée par la caméra. Il est donc nécessaire de synchroniser la caméra et le générateur. Afin de piloter l'ensemble, nous avons d'abord utilisé un code construit en C++ avant de passer à un code Matlab plus flexible. Les rampes de fréquence sont en général répétées une vingtaine de fois pour améliorer le rapport signal à bruit du spectre ODMR final. Une carte ODMR sur une zone de 100  $\mu\text{m}$  de côté prend ainsi environ 20 minutes à acquérir, avec une durée variable selon la quantité de luminescence collectée. Le résultat final est un bloc de données duquel peut être extrait un spectre ODMR complet pour chaque pixel de la caméra.

La sensibilité en champ magnétique d'un dispositif utilisant les centres NV par l'intermédiaire d'une excitation laser et micro-onde continues dépend essentiellement de la largeur des raies du spectre ODMR obtenu. On rapporte généralement cette sensibilité à une unité de temps puisqu'une acquisition plus longue permet d'améliorer le rapport signal à bruit et donc d'affiner la mesure. Une estimation de la sensibilité d'un dispositif expérimental équivalent, comportant le même diamant que celui utilisé ici, a été faite dans la référence [55]. En se rapportant à une zone d'1  $\mu\text{m}^2$  de côté, on obtient une sensibilité de l'ordre de  $2 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Remarquons que cette valeur est loin des sensibilités maximum atteignables par des dispositifs utilisant des centres NV uniques et des protocoles d'acquisition plus complexes : une sensibilité de  $30 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  a par exemple été atteinte [76].

Le montage expérimental permettant l'acquisition d'ODMR en champ large détaillé ici ne présente qu'une façon de faire parmi d'autres. Bien que nous ayons essayé de montrer les différentes options et de justifier les choix réalisés pendant cette thèse, en réalité un grand nombre d'alternatives existent. Sans chercher à faire une présentation exhaustive, il est intéressant de citer certaines des plus prometteuses.

Pour sélectionner individuellement chaque famille de centres NV, et ainsi éviter de devoir scanner une large gamme de fréquences ou permettre une mesure vectorielle complète sans avoir à imposer un champ magnétique extérieur impactant potentiellement l'échantillon, plusieurs méthodes existent. On peut par exemple sélectionner chaque famille en alignant parfaitement le champ magnétique appliqué avec des bobines [56], en contrôlant la polarisation des micro-ondes appliquées [77], en mettant en place un contrôle dynamique dans le plan de Fourier [78], ou en utilisant des dispositifs à verrouillage de fréquence [79, 80, 81] qui permettent d'adresser simultanément les quatre familles de centres NV. Concernant l'éclairage des centres NV, il est possible de suivre un schéma de réflexion interne dans le diamant en passant par le côté de l'objectif [82] plutôt que le côté du diamant, ce qui peut être utile lorsque l'accès latéral au diamant est contraint, comme par exemple à l'intérieur d'un cryostat. L'usage d'un diamant massif a pour désavantage de rajouter une distance irréductible entre le diamant et l'échantillon observé, puisque leur planéité n'est pas parfaite. Afin d'éviter cette limite, il est par exemple possible d'utiliser un ensemble de nanopiliers de diamant [83] ou de construire l'échantillon à caractériser directement sur la surface d'un diamant comme cela a été fait pour imager le courant électrique dans un ruban de graphène [60]. D'autres alternatives et possibilités d'amélioration sont présentées dans le travail de revue rédigé par E.V. Levine *et al* [84].

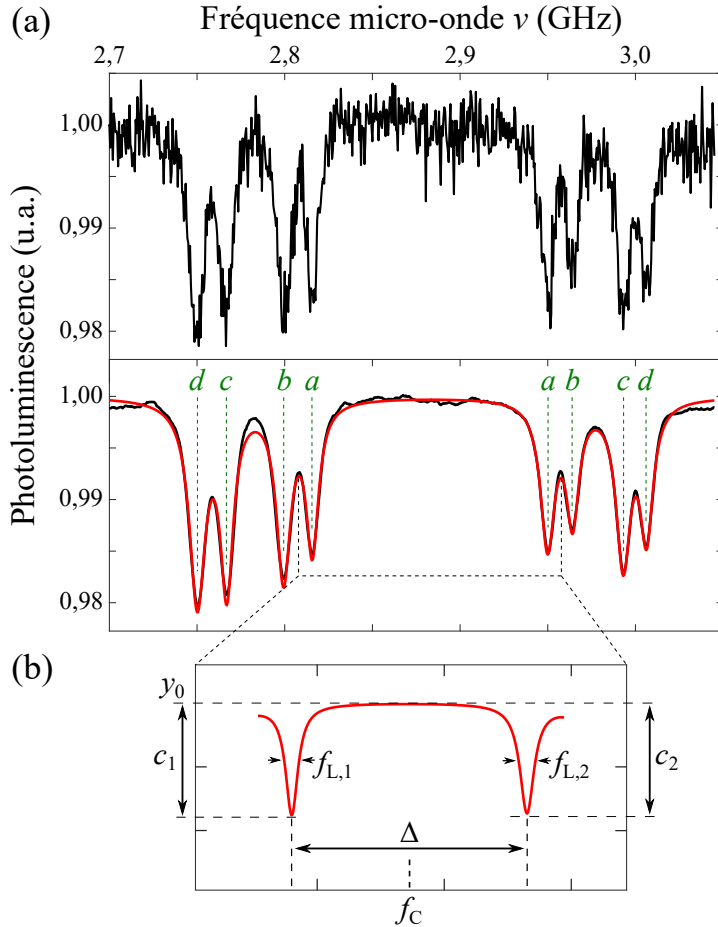
### 2.3.2 Traitement des données et reconstruction du champ magnétique

Intéressons-nous à la procédure utilisée pour obtenir la cartographie du champ magnétique créé par un échantillon d'intérêt à partir des spectres ODMR obtenus expérimentalement. Celle-ci se divise en plusieurs étapes. Il faut d'abord obtenir les valeurs des séparations fréquentielles entre les résonances correspondant à chaque famille de centre NV, que l'on relie aux valeurs des quatre projections du champ magnétique. Ensuite, il faut utiliser les données à disposition pour passer de ces quatre projections aux trois composantes du champ dans un repère spatial connu et ainsi reconstruire le champ magnétique vectoriel complet.

**Obtention des positions des fréquences de résonance**

La figure 2.7-a présente un spectre ODMR typique obtenu à pression ambiante, en un pixel de la caméra, en présence d'un champ magnétique de référence  $\vec{B}_0$  avec  $\|\vec{B}_0\| \approx 6$  mT. La luminescence mesurée a été renormalisée. On distingue huit pics correspondant aux quatre paires de résonances des quatre familles de centres NV. Pour chaque paire de pics, on définit (figure 2.7-b) la fréquence centrale  $f_C$ , la distance entre les résonances  $\Delta$ , les contrastes des deux pics  $c_1$  et  $c_2$ , et les largeurs à mi-hauteur des deux pics  $f_{L,1}$  et  $f_{L,2}$ . À ces paramètres s'ajoute une ligne de base commune aux huit pics que l'on écrit  $y_0$ . En première approximation, ces pics ont une forme lorentzienne. Chaque paire de pics peut ainsi être modélisée en utilisant l'équation suivante, dans laquelle  $y$  représente le signal mesuré par la caméra et  $\nu$  la fréquence micro-onde scannée :

$$y = y_0 - \frac{c_1}{1 + \left( \nu - \frac{f_C - \Delta/2}{f_{L,1}/2} \right)^2} - \frac{c_2}{1 + \left( \nu - \frac{f_C + \Delta/2}{f_{L,2}/2} \right)^2}. \quad (2.4)$$



**FIGURE 2.7 :** (a) Spectre ODMR typique enregistré à pression ambiante sous un champ  $B_0 \approx 6$  mT. Le panneau du haut est un spectre brut obtenu en un pixel unique de la caméra. Le panneau du bas représente ce même spectre, après traitement : ici, une moyenne spatiale sur un carré de 5 pixels de côté, puis une moyenne glissante sur 5 points successifs de fréquence pour chaque fréquence micro-onde. Ce panneau présente aussi le résultat d'un ajustement par une somme de lorentziennes. La définition des composantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  est également indiquée. (b) Définition des paramètres utilisés dans l'ajustement par lorentzienne.

L'utilisation d'un ajustement par une somme de huit lorentziennes permet donc d'extraire toutes les informations du spectre ODMR. Ajoutons quelques remarques :

- En réalité chaque pic correspond à la somme de deux lorentziennes séparées de quelques MHz à cause du couplage hyperfin entre le spin électronique du centre NV et celui du noyau de l'atome d'azote  $^{15}\text{N}$  [85, 86]. On peut donc raffiner la modélisation en remplaçant chaque lorentzienne par une somme de deux lorentziennes, ce qui donne en pratique des résultats similaires.
- Si l'on cherche uniquement à faire une mesure de champ magnétique, le seul paramètre pertinent est la séparation en fréquence  $\Delta$  entre les deux pics d'une même paire. Ceci signifie que l'on peut procéder à différents traitements pour améliorer la détection lorsque le signal est bruité ou déformé, tant que ces traitements ne modifient pas la valeur de  $\Delta$ . Par exemple : une moyenne glissante sur les fréquences pour lisser la courbe ; le retrait d'une composante polynomiale de degré varié ajustée sur la ligne de base lorsque celle-ci n'est pas plate ; l'application d'un filtre dans le domaine de Fourier pour retirer ou atténuer un bruit périodique. La figure 2.7 présente l'impact que peuvent avoir certains de ces traitements par rapport à un spectre brut.
- On peut aussi réaliser une moyenne spatiale sur des pixels voisins pour obtenir un spectre ODMR globalement moins bruité. Cette technique augmente le rapport contraste à bruit de façon significative, au détriment évidemment de la résolution spatiale.
- Même si l'on ne s'en sert pas pour reconstruire le champ magnétique, les paramètres autres que  $\Delta$  contiennent de l'information. Selon ce que l'on cherche à mesurer, il peut donc être intéressant d'obtenir les valeurs de ces paramètres. Ainsi la fréquence centrale de chaque paire de résonance nous permet de remonter à la valeur de la pression, comme cela sera décrit dans le chapitre 3. Il est même possible de déterminer toutes les composantes du tenseur des contraintes si l'on utilise les quatre paires de résonances [51, 52].

La largeur des pics de résonance renseigne en premier lieu sur la pureté de l'échantillon de diamant contenant les centres NV, en terme de quantité de spin voisins interagissant avec les centres NV [87]. Un élargissement peut aussi être causé par des puissances optiques ou micro-ondes d'excitation trop élevées [74]. Ces deux causes entraînent un élargissement homogène des paires de résonance sur l'ensemble de la zone observée. Un élargissement inhomogène peut ensuite être causé par un gradient de champ magnétique : compte tenu de la résolution spatiale limitée par l'optique, l'information reçue sur un pixel de la caméra provient en général d'une zone d'environ  $1\ \mu\text{m}$  de côté. Ceci signifie que lorsque le gradient

de champ magnétique est fort, le spectre ODMR d'un pixel correspond à la luminescence de centres NV auxquels des champs magnétiques différents sont appliqués et donc ayant des  $\Delta$  différents, ce qui élargit les pics de résonance.

Enfin, le contraste nous informe principalement sur l'intensité de l'excitation micro-ondes. Après optimisation des paramètres de notre montage, nous atteignons environ 2 % de contraste par pic de résonance lorsque les huit pics sont séparés. En-dessous, cela signifie généralement que l'excitation micro-onde n'est pas optimale.

### Reconstruction du champ magnétique vectoriel

L'utilisation d'un ensemble de centres NV permet d'obtenir quatre mesures simultanées liées aux quatre familles de centres, ce qui nous donne quatre valeurs corrélées des projections du champ magnétique vectoriel sur quatre axes différents. Cette information est suffisante pour obtenir l'intégralité des trois composantes du champ magnétique vectoriel. Cependant, il faut faire face à deux contraintes. En premier lieu, l'attribution univoque de chaque paire de résonance à une famille de centres NV donnée : puisque les paires de résonance sont indistinguables, la seule utilisation du spectre ODMR ne permet pas de le faire. Il faut aussi déterminer le signe exact de chaque composante : là non plus le spectre ODMR ne suffit pas puisque pour chaque paire on mesure une séparation en fréquence entre deux résonances elles-mêmes indistinguables.

La procédure suivie est fondée sur celle décrite dans la thèse de M. Chipaux [55, 88]. Elle consiste à déterminer une reconstruction dans un repère défini sur la maille cristalline du diamant, puis à utiliser l'orientation connue du champ magnétique  $\vec{B}_0$  externe appliqué pour effectuer le changement de repère adéquat et obtenir le champ magnétique final dans le repère du laboratoire.

Commençons par définir les 4 paires de résonances  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  dans l'ordre des écarts croissants (figure 2.7), soit :

$$|B_a| < |B_b| < |B_c| < |B_d| \quad (2.5)$$

De plus, la symétrie du cristal nous permet d'écrire :

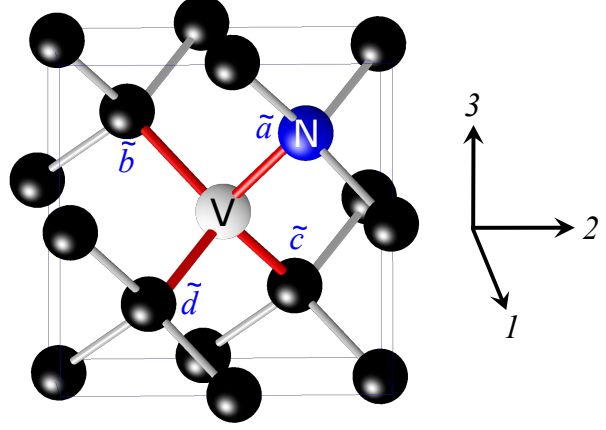
$$B_a + B_b + B_c + B_d = 0 \quad (2.6)$$

Comme un champ magnétique et son opposé ne peuvent pas être distingués, le signe de  $B_d$  peut être choisi positif par convention. Pour satisfaire aux équations 2.5 et 2.6, il faut nécessairement que  $B_b$  et  $B_c$  aient un signe opposé à  $B_d$ , c'est-à-dire négatif. Le signe de  $B_a$  peut alors être déterminé en utilisant la mesure et en choisissant le signe qui satisfait au mieux



l'équation 2.6. De cette façon, le signe de chaque composante peut être obtenu relativement aux autres. Il faut maintenant associer chacune des quatre composantes à une orientation physique correspondante des centres NV.

FIGURE 2.8 : Définition du repère  $(1,2,3)$  basé sur la structure cristalline du diamant, et des composantes  $\tilde{a}$ ,  $\tilde{b}$ ,  $\tilde{c}$  et  $\tilde{d}$  par rapport à ce repère.



Définissons le repère  $(1,2,3)$  aligné sur la maille cristalline du diamant (figure 2.8), et les quatre familles de centres NV :  $\tilde{a}$ ,  $\tilde{b}$ ,  $\tilde{c}$  et  $\tilde{d}$  respectivement orientées le long des vecteurs  $[1\ 1\ 1]$ ,  $[-1\ -1\ 1]$ ,  $[-1\ 1\ -1]$  et  $[1\ -1\ -1]$  dans ce repère. En exprimant  $\vec{B} = (B_1, B_2, B_3)$  dans ce repère  $(1,2,3)$ , les projections de  $\vec{B}$  sur les quatre familles de centres NV s'écrivent :

$$\begin{cases} B_{\tilde{a}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(B_1 + B_2 + B_3) \\ B_{\tilde{b}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(-B_1 - B_2 + B_3) \\ B_{\tilde{c}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(-B_1 + B_2 - B_3) \\ B_{\tilde{d}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(B_1 - B_2 - B_3) \end{cases} \quad (2.7)$$

Ce système d'équations 2.7 peut être inversé, pour obtenir une expression définissant les composantes du champ magnétique dans le repère arbitraire  $(1,2,3)$  à partir de ses projections sur les directions  $\tilde{a}$ ,  $\tilde{b}$ ,  $\tilde{c}$  et  $\tilde{d}$  :

$$\begin{cases} B_1 = \frac{\sqrt{3}}{4}(-B_{\tilde{a}} + B_{\tilde{b}} - B_{\tilde{c}} + B_{\tilde{d}}) \\ B_2 = \frac{\sqrt{3}}{4}(-B_{\tilde{a}} + B_{\tilde{b}} + B_{\tilde{c}} - B_{\tilde{d}}) \\ B_3 = \frac{\sqrt{3}}{4}(-B_{\tilde{a}} - B_{\tilde{b}} + B_{\tilde{c}} + B_{\tilde{d}}) \end{cases} \quad (2.8)$$

Il faut maintenant déterminer la combinaison permettant de passer de  $(a,b,c,d)$  à  $(\tilde{a},\tilde{b},\tilde{c},\tilde{d})$  afin d'obtenir une description du champ magnétique vectoriel par rapport à un repère connu. De façon équivalente, on peut assigner  $a$  à  $\tilde{a}$  et de même pour toutes les familles, puis reporter

l'incertitude sur le repère arbitraire  $(1,2,3)$ . À ce stade, le système d'équations 2.8 associé aux mesures de  $B_a$ ,  $B_b$ ,  $B_c$  et  $B_d$  obtenues à l'étape précédente conduit aux trois composantes vectorielles du champ magnétique mesuré, définies dans un repère non-défini mais contraint : ce repère est en effet lié à la maille cristalline du diamant.

$$\begin{cases} B_1 = \frac{\sqrt{3}}{4} (-B_a + B_b - B_c + B_d) \\ B_2 = \frac{\sqrt{3}}{4} (-B_a + B_b + B_c - B_d) \\ B_3 = \frac{\sqrt{3}}{4} (B_a - B_b + B_c + B_d) \end{cases} \quad (2.9)$$

Puisque ce repère est contraint par les trois directions de la maille cristalline du diamant, le repère correct est limité à n'importe laquelle des permutations et des changements de signe du repère  $(1,2,3)$ . Le tableau 2.1 présente l'intégralité de ces 48 combinaisons possibles. Insistons sur le fait que toutes ces combinaisons produisent des spectres ODMR strictement identiques.

$(1,2,3)$	$(1,-2,3)$	$(1,2,-3)$	$(1,-2,-3)$	$(-1,2,3)$	$(-1,-2,3)$	$(-1,2,-3)$	$(-1,-2,-3)$
$(1,3,2)$	$(1,-3,2)$	$(1,3,-2)$	$(1,-3,-2)$	$(-1,3,2)$	$(-1,-3,2)$	$(-1,3,-2)$	$(-1,-3,-2)$
$(2,1,3)$	$(2,-1,3)$	$(2,1,-3)$	$(2,-1,-3)$	$(-2,1,3)$	$(-2,-1,3)$	$(-2,1,-3)$	$(-2,-1,-3)$
$(2,3,1)$	$(2,-3,1)$	$(2,3,-1)$	$(2,-3,-1)$	$(-2,3,1)$	$(-2,-3,1)$	$(-2,3,-1)$	$(-2,-3,-1)$
$(3,1,2)$	$(3,-1,2)$	$(3,1,-2)$	$(3,-1,-2)$	$(-3,1,2)$	$(-3,-1,2)$	$(-3,1,-2)$	$(-3,-1,-2)$
$(3,2,1)$	$(3,-2,1)$	$(3,2,-1)$	$(3,-2,-1)$	$(-3,2,1)$	$(-3,-2,1)$	$(-3,2,-1)$	$(-3,-2,-1)$

**Tableau 2.1 :** Ensemble des 48 permutations possibles du repère arbitraire  $(1,2,3)$  utilisé pour effectuer la reconstruction vectorielle du champ magnétique appliqué aux quatre orientations du centre NV dans le cristal de diamant.

Afin d'identifier la combinaison correcte pour obtenir les trois composantes vectorielles du champ magnétique dans le repère du laboratoire, il est nécessaire d'utiliser des informations supplémentaires. L'orientation géométrique du diamant permet de déterminer l'orientation de la maille cristalline par rapport au laboratoire ; les signe et intensités relatives des composantes du champ magnétique appliqué dans le repère du laboratoire permettent ensuite d'identifier les composantes du champ magnétique mesuré. Un exemple de procédure complète d'identification du repère sera détaillé dans le chapitre 4. Remarquons qu'il est aussi possible expérimentalement d'utiliser d'autres méthodes pour identifier chaque famille de centres NV, par exemple en jouant sur la polarisation de l'excitation laser ou micro-onde utilisée [77].

## 2.4 Application à la mesure de l'aimantation de micro-aimants de permalloy

### 2.4.1 Contexte

Mettons maintenant en application la magnétométrie à centres NV en champ large. Dans le cadre d'une collaboration avec l'unité de physico-chimie de l'Institut Curie dirigée par Maxime Dahan, nous nous sommes intéressés au champ magnétique créé par des micro-aimants de permalloy. Ces résultats sont aussi présentés dans la référence [89].

L'imagerie et la manipulation de nanoparticules dans des cellules vivantes sont des outils essentiels pour l'investigation de processus biocellulaires [90, 91, 92], la livraison localisée de médicaments [93] ou encore la mesure de forces *in vivo* [94]. Des approches magnétogénétiques et magnétomécaniques ont été récemment développées [95]; ces méthodes reposent sur l'utilisation de nanoparticules magnétiques (*Magnetic NanoParticles*, MNP) contrôlées à distance par un champ magnétique agissant comme une pince sur les MNP. Ces MNP permettent d'induire des événements à l'intérieur de cellules suite à des réactions biochimiques ou simplement mécaniquement par déplacement des objets d'étude. Les dispositifs conventionnels utilisent une pointe magnétique placée à côté d'une cellule afin de déplacer les MNP précédemment injectées à l'intérieur [96, 97]. Cependant, l'usage d'une telle pointe magnétique présente plusieurs limitations : son positionnement à quelques  $\mu\text{m}$  des cellules demande une micromanipulation délicate, l'orientation et l'amplitude du gradient de champ magnétique créé par ces pointes ne sont pas connues de façon précise, et surtout on ne peut travailler que sur une seule cellule à la fois ce qui limite fortement la quantité de résultats expérimentaux obtenus. L'obtention de données pertinentes du point de vue statistique demande donc de développer une approche différente.

Une solution consiste à utiliser une grille de micro-structures ferromagnétiques comme source du gradient de champ magnétique contrôlant les MNP [98, 99, 100, 101]. Ces micro-aimants, déposés sur une lame de verre et protégés pour les rendre biocompatibles, peuvent être allumés et éteints par l'intermédiaire d'un champ magnétique extérieur de contrôle. Ils s'aimantent ainsi en présence du champ magnétique extérieur et génèrent dans leur proximité un gradient de champ magnétique suffisamment intense pour déplacer les MNP de façon contrôlée. Cette méthode permet ainsi de réaliser de nombreuses expériences en parallèle. En pratique, les MNP utilisées doivent avoir une taille inférieure à 50 nm pour pénétrer dans les cellules, ce qui demande de créer des gradients de champ magnétique ayant une intensité supérieure à  $10^3 \text{ T} \cdot \text{m}^{-1}$  sur des distances de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  qui correspondent à la taille des cellules étudiées.

Différentes méthodes de mesure ont été utilisées pour caractériser le champ magnétique

créé par ces grilles de micro-aimants biocompatibles : des expériences utilisant la loi de Stokes (voir l'annexe C) [100, 102], la microscopie à effet Hall [103], ou encore la microscopie à force magnétique [104]. Cependant, ces méthodes sont intrusives, indirectes, et ne permettent pas d'obtenir une représentation vectorielle du champ magnétique créé par les micro-aimants.

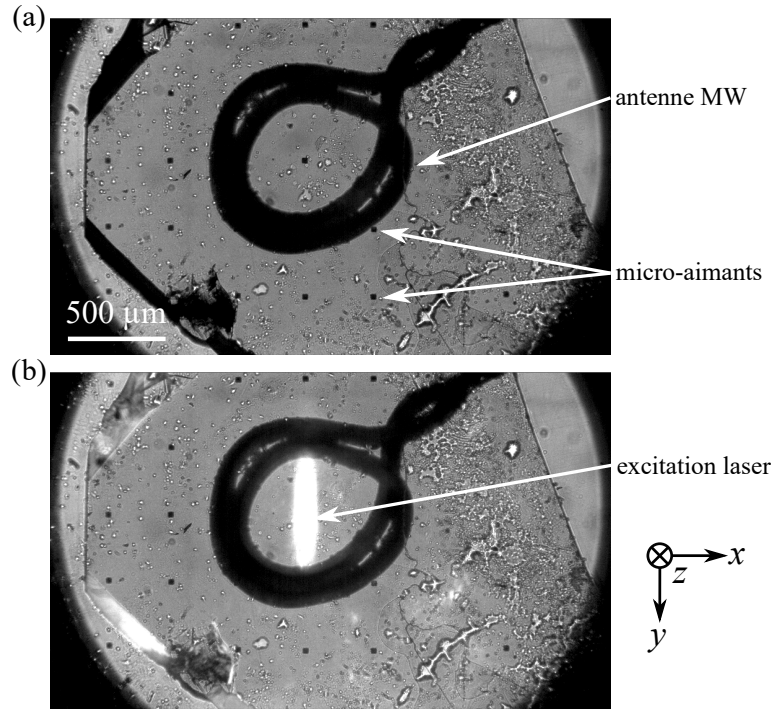
### 2.4.2 Présentation des micro-aimants

Dans le cadre de cette étude, nous avons concentré notre travail sur deux tailles de micro-aimants. Dans les deux cas, ce sont des parallélépipèdes rectangles ayant pour dimensions respectives  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m} \times 3,5\ \mu\text{m}$  et  $110\ \mu\text{m} \times 110\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ . Ils sont constitués d'un alliage de type permalloy, mélange de nickel et de fer, caractérisé par une très grande perméabilité magnétique avec une faible hystérésis magnétique. Cet alliage permet ainsi aux micro-aimants de créer un champ magnétique très intense en présence d'un champ extérieur tout en ne créant aucun champ magnétique en absence de champ extérieur. Ces micro-aimants, représentés sur la figure 2.9, sont réalisés par électrodéposition et photolithographie, puis recouverts d'une couche de polymère pour les rendre biocompatibles.

### 2.4.3 Mesure par les centres NV et modélisation

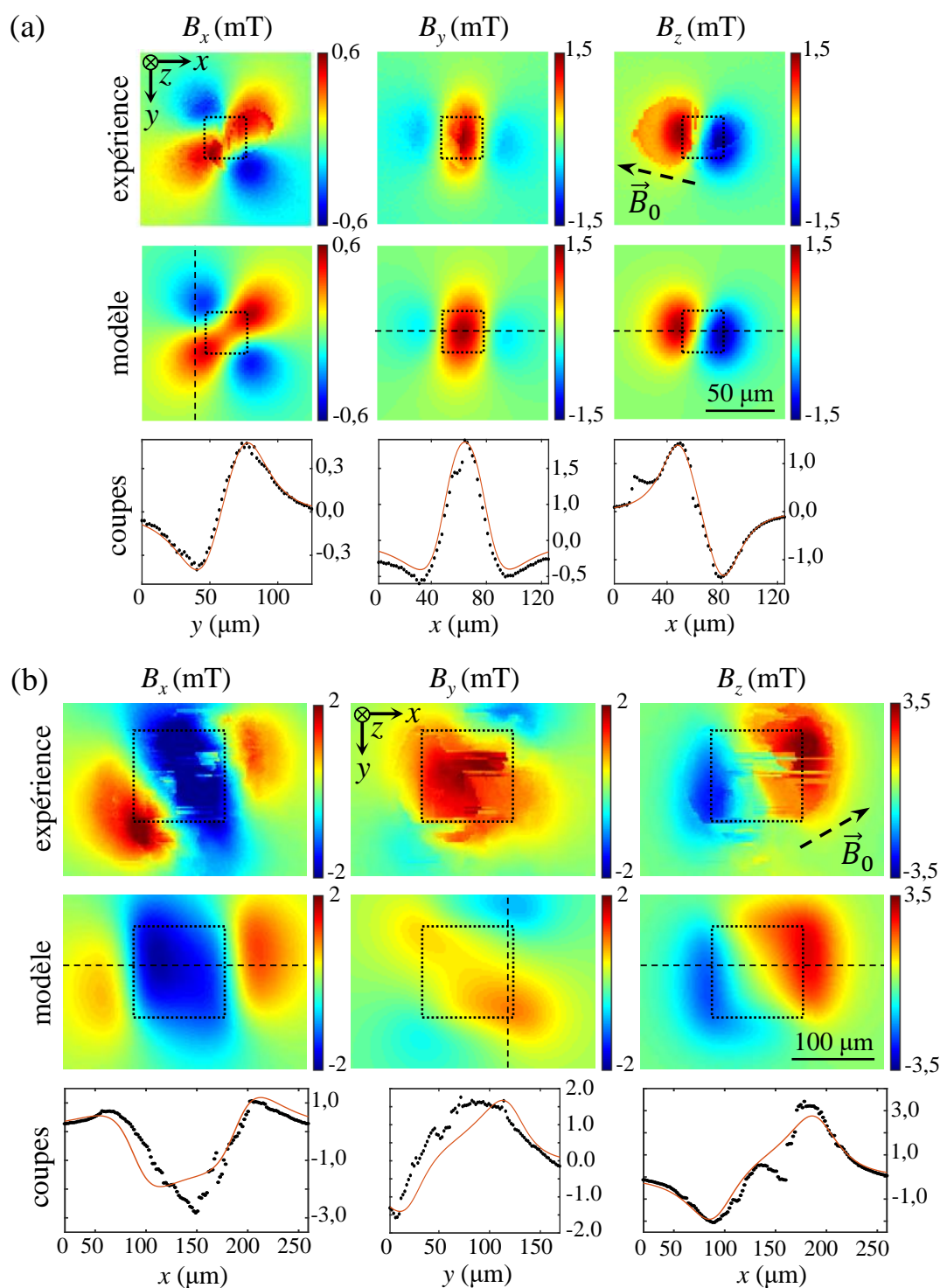
Le dispositif que nous avons utilisé pour mesurer le champ magnétique créé par les plots est celui présenté dans la partie 2.3.1. Un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  de quelques mT, généré par un aimant permanent, est appliqué aux micro-aimants de permalloy afin de les aimanter. Son orientation est choisie de façon à être principalement dans le plan des micro-aimants. Le diamant contenant la couche de centres NV est placé directement au contact de la plaquette sur laquelle sont déposés les micro-aimants, afin de minimiser la distance  $d_0$  entre les centres NV et les micro-aimants. Les mesures sont réalisées sur un micro-aimant à la fois (figure 2.9).

On peut ainsi obtenir la carte des spectres ODMR dans toute une zone autour du micro-aimant étudié. Par rapport à l'analyse décrite dans la partie précédente, nous avons été confronté à une difficulté supplémentaire : à cause de la forte perméabilité magnétique des micro-aimants, le champ additionnel créé aux alentours des micro-aimants entraîne une modification radicale du champ magnétique total appliqué aux centres NV. Notamment, son orientation varie énormément près du micro-aimant ce qui conduit à un croisement des pics de résonance associés à chaque famille de centres NV. C'est typiquement ce genre de difficulté qui peut être évité en suivant certaines des techniques détaillées dans la partie 2.3.1 [78, 80, 81]. Dans notre cas, nous avons écrit un programme de traitement permettant de suivre *a posteriori* les résonances associées à chaque famille d'un pixel à l'autre sur l'image.



**FIGURE 2.9 :** (a) Image enregistrée par la caméra une fois les micro-aimants placés sur le montage optique. Un éclairage traversant en lumière blanche est ajouté. On distingue le cercle correspondant au bord du champ de vision limité par l'objectif, ainsi que les bords du diamant utilisé. On voit aussi l'antenne micro-onde circulaire au centre, et la grille de micro-aimants de  $30\ \mu\text{m}$  de côté répartis sur toute la surface éclairée. (b) Image similaire enregistrée en ajoutant l'excitation laser. L'excitation laser est obtenue en insérant le faisceau laser dans le cristal de diamant par réflexion totale interne, la face d'entrée du laser n'étant pas visible sur l'image. La tache obtenue est suffisamment large pour permettre d'imager tout le champ magnétique créé par le micro-aimant étudié au centre de l'antenne.

Une fois les positions des fréquences de résonance déterminées par ajustement numérique, nous avons appliqué la méthode de reconstruction détaillée précédemment. Nous avons notamment pu identifier la permutation correcte à appliquer sur le repère en la déduisant des intensités relatives des composantes du champ magnétique appliqué et en utilisant l'orientation du diamant : ses faces taillées selon la direction (100) permettent d'identifier aisément l'orientation de la maille cristalline. Nous avons ensuite soustrait le champ magnétique de référence en interpolant les valeurs de champ obtenues dans quatre zones loin du micro-aimant. Le résultat final, présenté sur la figure 2.10, nous donne les composantes  $B_x$ ,  $B_y$  et  $B_z$  du champ magnétique uniquement créé par un micro-aimant de chacune des tailles étudiées. À première vue, la forme des signaux correspond à l'intersection du champ magnétique d'un dipôle par des plans suivant différentes orientations (cf. chapitre 4), ce qui est cohérent puisque le micro-aimant se comporte en première approximation comme un dipôle magnétique.



**FIGURE 2.10 :** (a) Champ magnétique créé par un micro-aimant de  $30 \mu\text{m}$  de côté. Les composantes vectorielles  $x$ ,  $y$  et  $z$  du champ expérimental sont indiquées en haut, et comparées au champ simulé obtenu à l'aide du modèle macrospin. Le micro-aimant est indiqué par un carré au centre de chaque carte. Le panneau du bas montre des coupes prises le long des lignes en pointillés, avec les données expérimentales en noir et le modèle en rouge. (b) Champ magnétique créé par un micro-aimant de  $110 \mu\text{m}$  de côté.

Afin d'obtenir précisément la valeur de l'aimantation  $M$  des micro-aimants, nous avons modélisé chaque micro-aimant par un parallélépipède uniformément aimanté selon la direction du champ magnétique  $\vec{B}_0$  qui lui est appliqué pour l'aimanter. Ce modèle de type "macrospin" (voir annexe A) néglige notamment les effets d'anisotropie induits par des orientations préférentielles qui sont associées à la forme du micro-aimant [105] et l'existence de domaines magnétiques au sein de la micro-structure ferromagnétique. Nous avons réalisé un ajustement numérique à partir de cette modélisation, en prenant en compte les différents paramètres de l'expérience. Les deux variables de l'ajustement sont la valeur  $M$  de l'aimantation du micro-aimant et la distance  $d_0$  entre le micro-aimant et les centres NV. Le résultat de cet ajustement est présenté figure 2.10 et nous donne les valeurs numériques suivantes :  $d_0 = 20 \pm 3 \mu\text{m}$ ,  $M = (8 \pm 2) \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  pour le micro-aimant de  $30 \mu\text{m}$  de côté aimanté avec un champ  $B_0 = 6,4 \text{ mT}$ , et  $d_0 = 32 \pm 4 \mu\text{m}$ ,  $M = (1,5 \pm 0,2) \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  pour le micro-aimant de  $110 \mu\text{m}$  de côté aimanté avec un champ  $B_0 = 7,5 \text{ mT}$ . Le bon accord entre l'expérience et le modèle macrospin montre que cette description simple de l'aimantation induite décrit assez fidèlement la distribution du champ magnétique créé par chaque micro-aimant. On remarque ici que la distance entre les centres NV et les micro-aimants est très grande comparée à la profondeur d'implantation des centres NV dans le diamant : c'est dû à la grande taille du diamant et de la plaque support des micro-aimants. Ces deux objets macroscopiques de plusieurs mm ne sont ni parfaitement plats ni parfaitement parallèles, ce qui limite la distance minimum que l'on peut obtenir entre les deux à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  ici.

Discutons maintenant de la sensibilité en aimantation de notre dispositif. Un moment magnétique  $m$  peut s'exprimer en  $\text{A} \cdot \text{m}^2$  ou en emu, avec la relation  $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{A} \cdot \text{m}^2$ . On utilise aussi la notion d'aimantation volumique  $M$  exprimée en  $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ . Un volume aimanté, assimilable à un moment magnétique, crée un champ magnétique dont l'intensité diminue avec le cube de la distance. Afin d'optimiser la sensibilité d'un dispositif de mesure magnétique, il faut donc minimiser la distance entre le capteur et l'échantillon d'intérêt. Ici, si l'on se rapporte au volume du micro-aimant de  $30 \mu\text{m}$  de côté, on est sensible à un moment magnétique  $m = 2,5 \times 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{m}^2$  ce qui correspond à  $m = 2,5 \times 10^{-7} \text{ emu}$  ou encore à  $2,7 \times 10^{13} \mu_B$ , c'est-à-dire le champ magnétique créé par  $2,7 \times 10^{13}$  spins électroniques. On peut comparer cette valeur à celle d'un SQUID commercial typique, qui indique une sensibilité de  $8 \times 10^{-8} \text{ emu}$  [106]. On démontre donc ici, dans les conditions non-optimales de l'expérience réalisée avec une grande distance entre l'échantillon et le diamant, une sensibilité comparable à celle d'un SQUID commercial.

On peut comparer les valeurs de la susceptibilité magnétique  $\chi_{\text{exp}}$  obtenue pour chacun des types de micro-aimants. Cette grandeur est reliée à l'aimantation  $M$  et au champ d'excitation

magnétique appliqué  $H_0$ , défini par  $B_0 = \mu_0 H_0$ . En prenant en compte l'impact des champs démagnétisants créés par le micro-aimant, on a ainsi  $M = \chi_{\text{exp}} H_0$ . Les résultats précédents nous permettent donc de déterminer  $\chi_{\text{exp}} \simeq 15$  pour le micro-aimant de 30  $\mu\text{m}$  et  $\chi_{\text{exp}} \simeq 25$  pour le micro-aimant de 110  $\mu\text{m}$ . On remarque que la susceptibilité magnétique diminue lorsque la taille du micro-aimant diminue, son épaisseur restant la même. Cette évolution montre que plus le rapport surface/épaisseur d'une micro-structure est faible, plus cette micro-structure est difficile à aimanter. Une caractérisation indépendante d'un film macroscopique du même alliage permalloy, ayant pour dimensions 1 cm  $\times$  1 cm  $\times$  4  $\mu\text{m}$  a été réalisée à l'aide d'un magnétomètre commercial à SQUID. Une valeur de susceptibilité magnétique  $\chi_{\text{exp}} = 120$ , bien plus grande, a été obtenue. Ceci corrobore les différences observées selon la taille du micro-aimant.

Les applications magnétogénétiques demandent de créer un gradient de champ magnétique qui s'étende sur une distance comparable à la longueur d'une cellule, soit environ 50  $\mu\text{m}$ . Comme on peut le voir sur ces images, les micro-aimants de 110  $\mu\text{m}$  de côté engendrent un gradient de champ magnétique sur une distance plus grande que les petits micro-aimants, sans que l'intensité de ce gradient ne soit affaiblie. Dans la suite, nous nous concentrerons donc sur des géométries de ce type.

La magnétométrie utilisant des ensembles de centres NV permet ainsi de reconstruire précisément le champ magnétique vectoriel produit par un objet de taille micrométrique, avec une sensibilité suffisante pour permettre une modélisation quantitative, notamment grâce à une résolution spatiale micrométrique. Sur les images présentées ici, la carte de champ magnétique réalisée au-dessus des plots de 110  $\mu\text{m}$  de côté a été plus difficile à obtenir : en effet, la zone observée est limitée par la qualité de l'éclairage laser utilisé, et nous n'avons pas optimisé celui-ci pour des zones aussi grandes. Différentes solutions techniques existent cependant pour permettre un tel éclairage. L'équipe de P. Maletinsky a par exemple montré que l'on peut utiliser une lentille cylindrique pour former une nappe de lumière après focalisation à l'entrée d'un objectif et excitation par la face latérale du diamant [49].

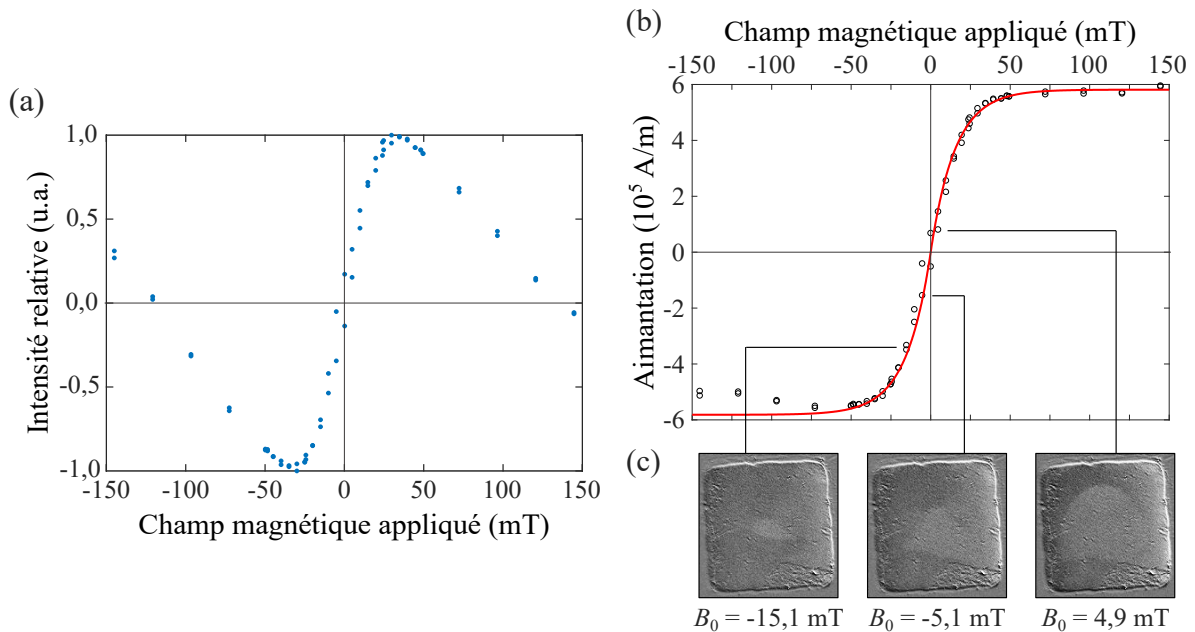
#### 2.4.4 Mesure par un microscope à effet Kerr

La magnétométrie NV est cependant limitée à des champs magnétiques ne dépassant pas quelques dizaines de mT. Plus précisément, un champ magnétique intense non-aligné avec l'axe du centre NV entraîne un mélange des états de spin du centre NV et donc une diminution progressive du contraste ODMR jusqu'à disparition [107]. Il n'est pas toujours possible de garder le champ magnétique aligné selon une seule direction, comme ici lors de l'étude d'un objet ferromagnétique qui modifie fortement la direction du champ magnétique total. Dans tous les cas, il n'est de toute façon pas possible de garder une information vectorielle à fort champ avec ce



type de montage puisque les quatre orientations de centres NV ne peuvent être toutes alignées en même temps avec le champ magnétique.

Afin de compléter la caractérisation des micro-aimants de permalloy en étudiant leur comportement à des champs magnétiques dont l'amplitude est supérieure à 10 mT, nous avons choisi d'utiliser un microscope à effet Kerr (*Magneto-Optic Kerr Effect*, MOKE) commercial [108] en partenariat avec l'équipe de S. Rohart au Laboratoire de Physique des Solides. Dans un tel microscope, l'échantillon est illuminé avec une lumière polarisée. Après réflexion sur l'échantillon, la lumière est captée par un second polariseur tourné à  $90^\circ$  par rapport au premier. À cause de l'effet Kerr, la polarisation après réflexion sur l'échantillon est tournée d'un angle proportionnel à l'aimantation planaire de la surface de l'échantillon. On peut ainsi obtenir une image de l'aimantation d'un échantillon en fonction de l'intensité d'un champ magnétique appliqué, mais cette information est peu quantitative.



**FIGURE 2.11 :** (a) Courbe d'aimantation d'un micro-aimant de  $110 \mu\text{m}$  de côté obtenue au microscope MOKE. Les points expérimentaux sont représentés en noir, et la courbe rouge est un ajustement numérique. L'axe d'aimantation a été recalibré en utilisant la mesure réalisée par les centres NV dans la zone où l'aimantation a une dépendance linéaire avec le champ magnétique appliqué. (b) Images MOKE montrant l'évolution des domaines magnétiques lorsqu'on augmente le champ magnétique appliqué.

Nous avons réalisé une mesure complète de la courbe d'aimantation relative d'un micro-aimant de 110  $\mu\text{m}$  en fonction de l'intensité d'un champ magnétique appliqué dans le plan du micro-aimant. Dans un premier temps, le MOKE permet d'observer la variation relative de l'intensité lumineuse après passage à travers le polariseur (figure 2.11-c). En quantifiant cette variation sur la zone du micro-aimant, on trace une courbe brute présentée figure 2.11-a. Une correction linéaire appliquée à cette courbe permet de retirer l'influence sur la polarisation causé par l'effet Faraday parasite des différents composants optiques constituant le MOKE. En utilisant ensuite le point de mesure quantitatif réalisé avec la magnétométrie par centres NV, qui se positionne dans la partie linéaire de cette courbe, il est possible de recalibrer l'intégralité de la courbe finale d'aimantation (figure 2.11-a). On obtient ainsi une valeur de l'aimantation à saturation des micro-aimants  $M_{\text{sat}} = 5,9 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ , atteinte à partir d'environ 50 mT. Cette valeur est similaire à la valeur obtenue indépendamment sur le film macroscopique du même matériau, mesurée par un magnétomètre à SQUID à  $6,0 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  pour des champs supérieurs à 18 mT. Puisque tous les domaines magnétiques sont alignés à saturation, il est normal que l'effet de désaimantation provoqué par la géométrie du micro-aimant disparaisse et que l'on retrouve un accord entre ces deux mesures. D'autre part, les images prises par la microscopie MOKE montrent l'évolution des domaines magnétiques lorsque le champ magnétique appliqué varie (figure 2.11-b). On constate qu'à partir d'environ 15 mT l'aimantation est déjà presque uniforme, ce qui valide alors l'approximation faite par le modèle macrospin.

L'annexe C présente les expériences réalisées par nos collaborateurs de l'Institut Curie : la première consiste en la mesure de forces de Stokes pour vérifier l'impact du gradient créé par les micro-aimants sur des MNP, et la deuxième est une manipulation *in vivo* de MNP à l'intérieur de cellules.

## 2.5 Conclusion

La magnéto­métrie à centres NV est un outil bien maîtrisé, aujourd’hui proche d’être commercialisé [109]. Sa mise en œuvre expérimentale simple, et sa sensibilité magnétique au moins du même ordre de grandeur que celle des magnéto­mètre à SQUID commerciaux, offrent un bon compromis entre robustesse, coût, et performances. L’exploitation des différentes orientations cristallines des centres NV au sein de la maille de diamant permet de plus d’obtenir une mesure vectorielle complète, et ainsi de caractériser plus précisément l’objet d’étude. De plus, la résolution spatiale micrométrique d’un magnéto­mètre à centres NV permet de réaliser des études approfondies des propriétés magnétiques de micro-structures, ce qui peut avoir des applications dans différents domaines comme la biologie ou la géologie.

La simplicité du magnéto­mètre à centres NV permet d’envisager de le combiner avec d’autres outils de mesure comme par exemple un microscope à effet Kerr, afin de caractériser les échantillons d’étude de façon encore plus complète.

L’ensemble des propriétés du magnéto­mètre à centres NV en font un candidat de choix pour effectuer des mesures magnétiques à haute pression, à l’intérieur de cellules à enclumes de diamant. Il est cependant nécessaire de vérifier que ce type de mesure est toujours opérationnel dans de telles conditions, ce qui est l’objet du chapitre 3.





# Réalisation d'un magnétomètre à centres NV fonctionnant à haute pression

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>62</b>
<b>3.2</b>	<b>Influence des contraintes sur le centre NV</b>	<b>62</b>
3.2.1	Modification de la structure des niveaux d'énergie du centre NV avec la pression	62
3.2.2	Modifications du spectre d'absorption optique et du spectre de luminescence du centre NV avec la pression	68
3.2.3	Diminution du contraste ODMR avec la pression	69
<b>3.3</b>	<b>Développement du système expérimental</b>	<b>72</b>
3.3.1	Création de centres NV dans des enclumes par implantation d'ions	72
3.3.2	Excitation micro-onde des centres NV à l'intérieur de la DAC	73
3.3.3	Dispositif expérimental complet	79
<b>3.4</b>	<b>Extraction du champ magnétique à partir d'une mesure ODMR à haute pression</b>	<b>81</b>
<b>3.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>84</b>

---

### 3.1 Introduction

Comme décrit dans le chapitre 2, l'utilisation d'un ensemble de centres NV pour la magnéto-métrie dans des conditions de température et de pression ambiantes est aujourd'hui un outil bien maîtrisé. Afin de pouvoir transposer ce système pour des études de matériaux comprimés à haute pression dans une cellule à enclumes de diamant (DAC), il faut faire face à plusieurs difficultés. La première concerne le mécanisme physique permettant d'acquérir des spectres ODMR : la pression a une influence sur la structure des niveaux électroniques et des niveaux de spin du centre NV, et il faut étudier cette influence pour vérifier que le principe de la détection optique de résonance magnétique (ODMR) fonctionne toujours à haute pression. La deuxième difficulté est la mise en œuvre expérimentale d'un magnétomètre à centres NV qui soit compatible avec les contraintes inhérentes à la DAC. Enfin, l'influence des contraintes sur le spectre ODMR se combine avec celle du champ magnétique. Nous donnerons donc un exemple de procédure permettant d'extraire l'information pertinente d'un spectre ODMR réalisé à haute pression, pour ainsi effectuer une mesure quantitative du champ magnétique dans ces conditions.

### 3.2 Influence des contraintes sur le centre NV

L'étude du comportement du centre NV à haute pression a fait l'objet de travaux pionniers réalisés par l'équipe de M. Doherty et N. Manson en 2014 [110]. D'autres études sur l'influence des contraintes mécaniques sur le centre NV ont ensuite été menées [111, 112]. En parallèle, une caractérisation théorique du Hamiltonien complet du centre NV et de ses modifications par l'ajout des contraintes mécaniques a été faite par l'équipe d'A. Gali [113]. Les études théoriques réalisées ne sont cependant pas complètes, et il reste de nombreuses questions ouvertes sur le comportement des centres NV lorsqu'ils sont soumis à un régime de très fortes contraintes.

#### 3.2.1 Modification de la structure des niveaux d'énergie du centre NV avec la pression

Dans la suite, nous nous baserons sur l'étude développée par M. Barson *et al* [112], qui utilise le tenseur des contraintes  $\bar{\bar{\sigma}}$  :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

pour lequel les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  font référence au système de coordonnées de la maille cristalline du diamant.

### 3. RÉALISATION D'UN MAGNÉTOMÈTRE À CENTRES NV FONCTIONNANT À HAUTE PRESSION

On peut ainsi ajouter l'effet des contraintes au Hamiltonien du centre NV [39], ce qui conduit à l'expression suivante :

$$\hat{\mathcal{H}}/h = (D + \mathcal{M}_Z) \left( \hat{S}_Z^2 - \frac{2}{3} \right) + \frac{g\mu_B}{h} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B} - \mathcal{M}_X \left( \hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2 \right) + \mathcal{M}_Y \left( \hat{S}_X \hat{S}_Y + \hat{S}_Y \hat{S}_X \right). \quad (3.2)$$

Dans cette équation 3.2,  $D \approx 2,87$  GHz est l'interaction spin-spin du niveau fondamental en champ nul,  $\hat{\vec{S}}$  est l'opérateur sans dimension de spin 1 de l'électron,  $\vec{B}$  est le champ magnétique local et  $(X,Y,Z)$  est le repère naturel du centre NV : l'axe  $Z$  est l'axe de symétrie de rotation du centre NV défini par le vecteur  $\vec{e}_{NV}$  orienté le long de l'axe N-V, l'axe  $X$  est défini par l'un de ses plans de réflexion et l'axe  $Y$  complète la base orthonormée. Les termes  $\mathcal{M}_{X,Y,Z}$  sont les composantes de l'interaction spin-mécanique qui sont définies à partir des composantes du tenseur des contraintes  $\bar{\sigma}$  et des paramètres de susceptibilité aux contraintes de la transition optique du centre NV notés  $a_{s,1}$ ,  $a_{s,2}$ ,  $b_s$  et  $c_s$ <sup>1</sup>. L'expression de ces termes est différente mais néanmoins similaire dans la forme pour chacune des quatre orientations possibles du centre NV dans la maille du diamant [114]. Donnons ici l'expression associée à l'orientation (111) :

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_X &= b_s (2\sigma_{zz} - \sigma_{xx} - \sigma_{yy}) + c_s (2\sigma_{xy} - \sigma_{yz} - \sigma_{zx}) \\ \mathcal{M}_Y &= \sqrt{3} [b_s (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) + c_s (\sigma_{yz} - \sigma_{zx})] \\ \mathcal{M}_Z &= a_{s,1} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) + 2a_{s,2} (\sigma_{yz} + \sigma_{zx} + \sigma_{xy}). \end{aligned} \quad (3.3)$$

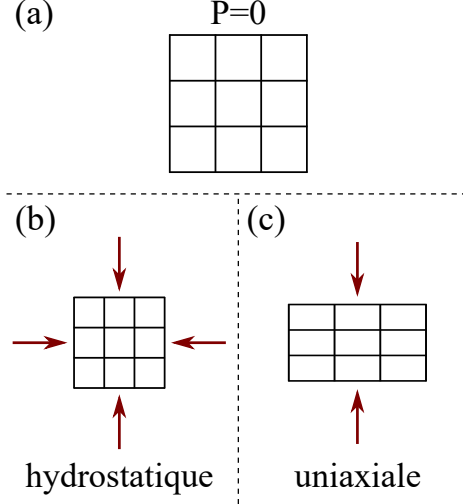
Rappelons qu'une force axiale est appliquée au enclumes de la DAC, et que cette force est convertie en pression uniforme à l'intérieur de la chambre par l'intermédiaire du milieu transmetteur. On peut ainsi distinguer deux contributions dans le tenseur des contraintes (figure 3.1) : premièrement, la pression uniforme hydrostatique s'applique avec la même intensité dans toutes directions, et préserve donc la symétrie  $C_{3v}$  du centre NV. Elle est associée à un tenseur des contraintes dont tous les termes diagonaux sont égaux et tous les termes non-diagonaux sont nuls. En conséquence, une pression hydrostatique entraîne uniquement l'apparition du paramètre  $\mathcal{M}_Z$ , tandis que  $\mathcal{M}_X$  et  $\mathcal{M}_Y$  sont nuls car les termes se compensent. D'autre part, les contraintes non-hydrostatiques correspondent à des forces directionnelles, par exemple de torsion ou de cisaillement. Ces contraintes entraînent l'apparition des paramètres  $\mathcal{M}_X$  et  $\mathcal{M}_Y$  qui deviennent non-nuls, ainsi qu'une modification du paramètre  $\mathcal{M}_Z$ . Puisque le centre NV est placé à l'intérieur de l'enclume de diamant là où la force appliquée est encore majoritairement axiale, il est exposé non seulement à une pression hydrostatique mais aussi à des contraintes

1. D'après [112],  $a_{s,1} = 4,86$  MHz/GPa,  $a_{s,2} = -3,7$  MHz/GPa,  $b_s = -2,3$  MHz/GPa et  $c_s = 3,5$  MHz/GPa.



non-hydrostatiques. Il est donc essentiel de prendre en compte l'influence de ces deux types de contraintes sur les niveaux d'énergie du centre NV.

**FIGURE 3.1 :** (a) Représentation schématique de la maille cristalline du diamant avant compression. (b) Cas d'une compression hydrostatique. La pression hydrostatique s'applique avec la même intensité dans toutes les directions, la symétrie de la maille est conservée. (c) Cas d'une compression uniaxiale. La pression s'applique majoritairement selon une direction : la maille cristalline est déformée.



Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation des champs faibles [107], c'est-à-dire que le champ magnétique  $\vec{B}$  est principalement aligné selon l'axe principal  $Z$  du centre NV :  $\vec{B} \approx B_{\text{NV}} \cdot \vec{e}_{\text{NV}}$ , et  $\hat{S} \cdot \vec{B} \approx B_{\text{NV}} \cdot \hat{S}_Z$ . La théorie des perturbations au premier ordre permet d'obtenir l'expression des fréquences de résonance  $\nu_+$  et  $\nu_-$  du centre NV :

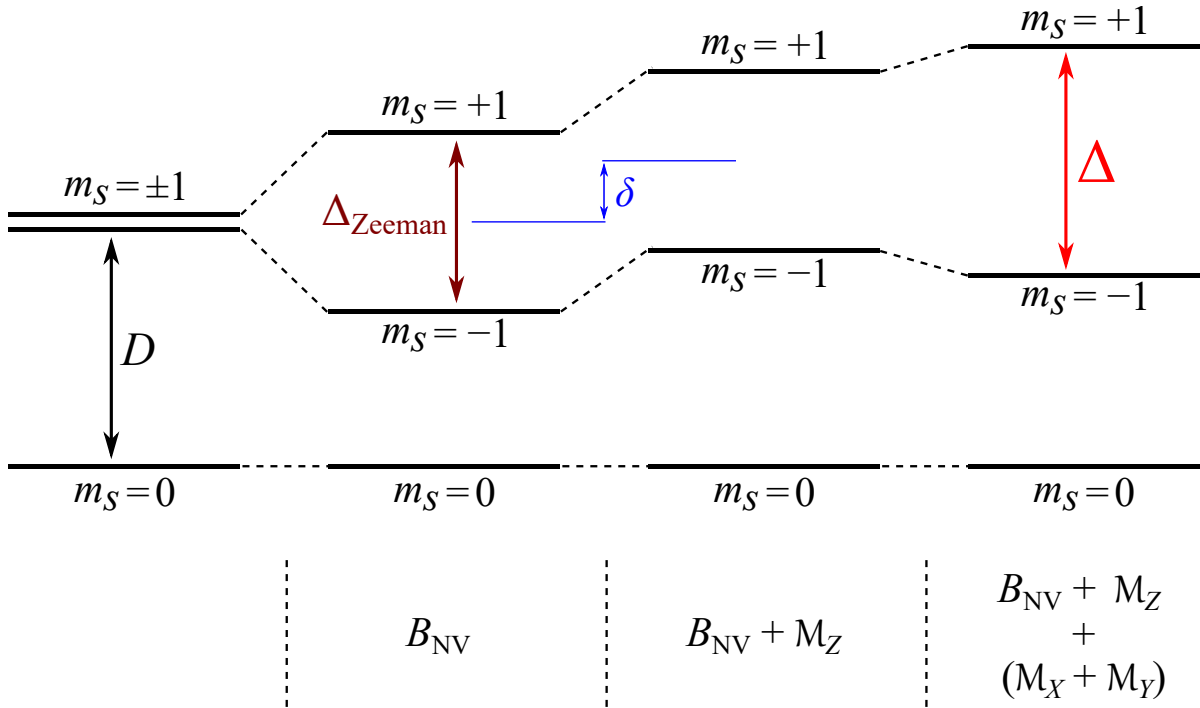
$$\nu_{\pm} = D + \delta \pm \frac{\Delta}{2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \delta = \mathcal{M}_Z \\ \Delta = 2\sqrt{\mathcal{M}_X^2 + \mathcal{M}_Y^2 + \left(\frac{g\mu_B}{h} B_{\text{NV}}\right)^2} \end{cases} \quad (3.4)$$

Cette expression conduit aux conclusions suivantes sur la modification de la structure des niveaux d'énergie du centre NV dues aux contraintes exercées sur la matrice de diamant (figure 3.2) :

- La fréquence centrale entre les deux fréquences de résonances subit un décalage  $\delta$  par rapport à la situation à pression ambiante. Ce décalage est lié à la composante  $\mathcal{M}_Z$ , qui est la seule non-nulle dans le cas d'une pression hydrostatique. Puisque la symétrie du centre NV est conservée lorsqu'il est soumis à une contrainte de ce type, les états de spin  $m_S = \pm 1$ , et  $m_S = 0$  restent des bons états de base pour décrire le système. Ainsi, un centre NV soumis à une pression parfaitement hydrostatique voit uniquement l'ensemble de son spectre ODMR se décaler en fréquence lorsque la pression augmente.

### 3. RÉALISATION D'UN MAGNÉTOMÈTRE À CENTRES NV FONCTIONNANT À HAUTE PRESSION

- La séparation  $\Delta$  entre les deux fréquences de résonances augmente par rapport au décalage Zeeman dû au champ magnétique environnant. La nouvelle séparation en fréquence est une somme quadratique du terme Zeeman et d'un terme dû aux composantes  $\mathcal{M}_X$  et  $\mathcal{M}_Y$ , qui deviennent non-nulles lorsque des contraintes non-hydrostatiques apparaissent. Ainsi, un centre NV soumis à des contraintes non-hydrostatiques voit la distance entre les pics de son spectre ODMR augmenter lorsque ces contraintes augmentent. Au premier ordre des perturbations, les états propres du système restent inchangés.



**FIGURE 3.2 : Influence du champ magnétique  $B_{\text{NV}}$  et des contraintes sur les niveaux d'énergie du centre NV.** Selon leur caractère hydrostatique, donnant lieu uniquement à  $\mathcal{M}_Z$  non-nul, ou non-hydrostatique, donnant lieu à des composantes  $\mathcal{M}_X$  et  $\mathcal{M}_Y$  non-nulles, les contraintes induisent uniquement un décalage  $\delta$  ou entraînent une séparation additionnelle des niveaux qui s'ajoute à la séparation créée par le champ magnétique.

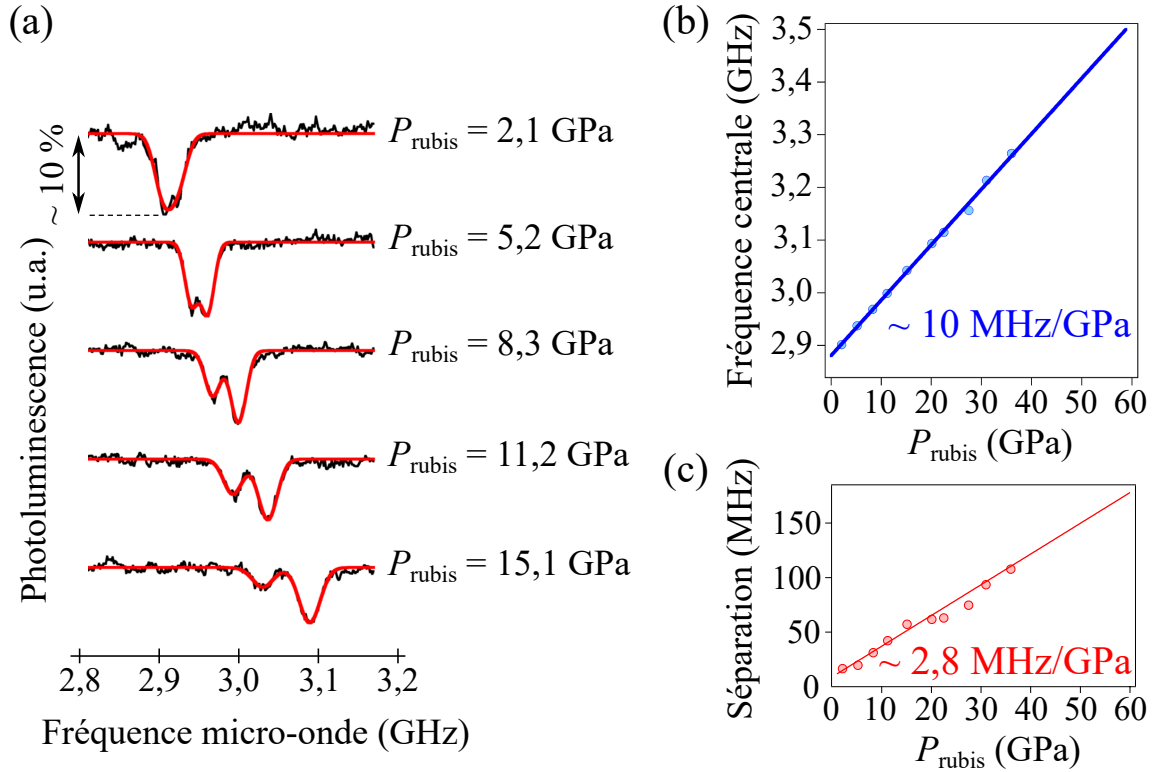
La figure 3.3 présente des résultats expérimentaux qui montrent l'évolution du spectre ODMR d'un ensemble de centres NV avec la pression, pour un champ magnétique environnant nul. Ces résultats ont été obtenus avec un montage similaire à celui présenté dans la partie suivante 3.3, excepté que la collection de la luminescence a été effectuée à l'aide d'un montage confocal. La mesure de pression est ici réalisée en utilisant la luminescence d'un rubis placé dans la chambre, c'est donc une mesure de la pression hydrostatique, que l'on note  $P$ , donnée par  $P = P_{\text{rubis}}$ . Ces résultats correspondent qualitativement aux conclusions que nous venons de tirer. Rappelons qu'une augmentation de la pression hydrostatique est toujours associée à une augmentation des contraintes non-hydrostatiques au niveau des centres NV. À partir des résultats présentés ici, on peut mesurer  $\frac{d\delta}{dP}$  et  $\frac{d\Delta}{dP}$  et ainsi obtenir une estimation quantitative de l'évolution des paramètres  $\mathcal{M}_X$ ,  $\mathcal{M}_Y$  et  $\mathcal{M}_Z$  avec la pression. Ceci nous donne une estimation du décalage du spectre ODMR associé à la pression, ainsi que de la séparation additionnelle entre les fréquences de résonance associée aux contraintes non-hydrostatiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\delta}{dP} = \frac{d\mathcal{M}_Z}{dP} \approx 10 \text{ MHz} \cdot \text{GPa}^{-1} \\ \frac{d\Delta}{dP} = \frac{d\left(2\sqrt{\mathcal{M}_X^2 + \mathcal{M}_Y^2}\right)}{dP} \approx 2,8 \text{ MHz} \cdot \text{GPa}^{-1} \end{array} \right. \quad (3.5)$$

En réalité, comme on l'a vu dans l'équation 3.3, ces valeurs dépendent à la fois des paramètres de susceptibilité aux contraintes de la transition optique du centre NV et des coefficients qui interviennent dans le tenseur des contraintes. Les paramètres de susceptibilité ont une valeur fixe qui a été déterminée à plusieurs reprises dans la littérature [110, 111, 112, 113, 115], mais le tenseur des contraintes dépend de la manière dont les contraintes s'exercent sur le centre NV. Les valeurs obtenues ici sont donc spécifiques : elles sont liées aux enclumes utilisées, à l'orientation des centres NV dans l'enclume, ainsi qu'à la manière dont s'appliquent les contraintes dans l'enclume qui dépend principalement de la DAC utilisée.

Dans notre cas précis, les quatre orientations possibles du centre NV sont présentes et contribuent au spectre ODMR. L'évolution du spectre ODMR avec la pression nous montre qu'en première approximation, les quatre orientations réagissent ici de la même façon par rapport à la pression puisque le spectre reste toujours constitué de seulement deux pics et qu'on observe peu d'élargissement<sup>1</sup>. Nous avons répété la mesure sur différentes enclumes et différentes cellules, construites selon le même schéma, et nous avons obtenu des résultats très similaires. Les valeurs présentées ici, bien qu'étant uniquement valable dans notre cas, sont du même ordre de gran-

1. Ceci est directement lié au fait que la contrainte à l'intérieur de l'enclume est majoritairement axiale, orthogonale à la surface de l'enclume. Pour une enclume ayant une tête taillée selon la direction (100), cette direction a la même projection sur les quatre orientations des centres NV.



**FIGURE 3.3 :** (a) Spectres ODMR enregistrés à différentes valeurs de pression, sans champ magnétique. Ces mesures ont été effectuées avec un microscope confocal sur un petit ensemble de centres NV implantés dans une enclume de diamant. On observe distinctement un décalage progressif de la fréquence centrale, ainsi qu'un élargissement de la séparation fréquentielle entre les deux pics. (b) Évolution de la fréquence centrale en fonction de la pression. Cette évolution est linéaire et permet d'utiliser le centre NV comme capteur de pression. (c) Évolution de la séparation fréquentielle entre les pics avec la pression. La dépendance avec la pression est moins nette. En première approximation et dans les conditions de l'expérience réalisée ici, elle est aussi linéaire.

deur que les mesures effectuées par M. Doherty *et al* [110] qui ont obtenu expérimentalement  $\frac{d\delta}{dP} \sim 15 \text{ MHz} \cdot \text{GPa}^{-1}$ . Notons qu'il est ainsi possible d'utiliser directement le décalage en fréquence de l'ensemble du spectre ODMR des centres NV pour obtenir une mesure de la pression à l'intérieur de la chambre de la DAC (voir l'annexe D qui discute de la pression effective ressentie par le centre NV par rapport à la pression existant à l'intérieur de la chambre expérimentale).

Intéressons-nous à quelques ordres de grandeur :

- Une autre cause de décalage de la fréquence centrale du spectre ODMR du centre NV est la température. En effet, celle-ci déforme de façon symétrique la maille cristalline ce qui modifie l'interaction spin-spin tout en conservant la symétrie  $C_{3v}$  du défaut. D'après la littérature [116, 117], le décalage en température est, au premier ordre<sup>1</sup> et à température

1. La dépendance en température n'est en fait pas linéaire, il apparaît ensuite des composantes correctrices de puissances supérieures.

ambiante, de l'ordre de  $6 \times 10^{-2} \text{ MHz} \cdot \text{K}^{-1}$ . Le décalage produit par une variation de pression de 1 GPa est donc le même que celui produit par une variation de température d'environ 150 K. Puisque le domaine de pression qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse est de l'ordre de quelques GPa à quelques dizaines de GPa, le décalage produit par la pression est donc largement majoritaire, même en prenant compte un échauffement lié à l'éclairage par le laser.

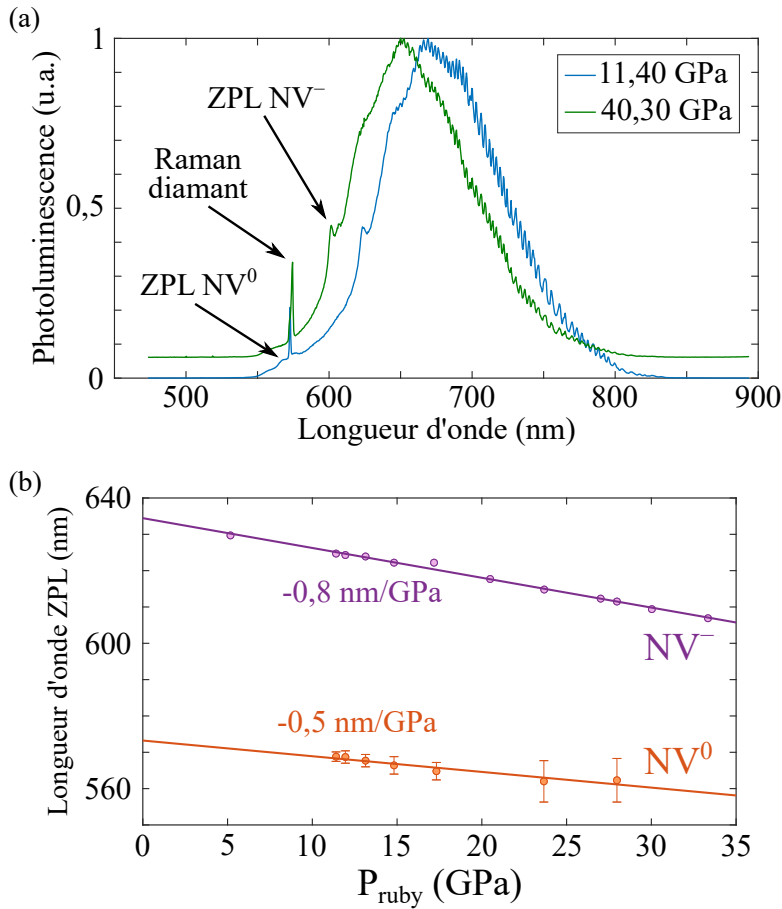
- La séparation  $\Delta_{\text{Zeeman}}$  entre les fréquences due à un champ magnétique vaut  $56 \text{ MHz} \cdot \text{mT}^{-1}$ . Ainsi, l'augmentation de la distance entre les résonances due à une variation de pression de 1 GPa est la même que celle produite par une variation de champ magnétique de 0,05 mT. Sachant que les champs magnétiques à mesurer sont typiquement de l'ordre du mT, l'effet des contraintes est négligeable à pression ambiante mais il est rapidement nécessaire de le prendre en compte à haute pression.

### 3.2.2 Modifications du spectre d'absorption optique et du spectre de luminescence du centre NV avec la pression

À pression ambiante, le spectre d'absorption optique du centre NV est centré autour de la longueur d'onde de 550 nm tandis que le spectre de luminescence est centré autour de la longueur d'onde de 700 nm à cause du décalage par effet Stokes (figure 2.1). Lorsque la pression augmente, ces spectres sont modifiés : la compression de la maille cristalline diminue la distance entre les orbitales atomiques, augmentant l'écart en énergie entre le niveau électronique fondamental et le niveau électronique excité du centre NV entre lesquels se produisent l'absorption et la luminescence.

La figure 3.4-a présente deux spectres de luminescence enregistrés à des valeurs de pression différentes : l'ensemble du spectre d'émission est décalé vers les longueurs d'onde plus faibles, reproduisant ainsi les résultats des références [110, 118]. Le déplacement de la raie à zéro phonon (*Zero Phonon Line*, ZPL) en fonction de la pression est donné par la figure 3.4-b, avec un déplacement de l'ordre de 1 nm/GPa. Comparé aux 75 nm de largeur du filtre utilisé dans nos expériences pour maximiser le rapport signal à bruit de la luminescence du centre NV, ce décalage est important dès lors que l'on atteint une pression de quelques dizaines de GPa. Il sera donc nécessaire dans la suite de tester différents filtres adaptés aux différents domaines de pression étudiés.

L'évolution du spectre d'absorption du centre NV avec la pression n'a pas encore été étudiée de façon complète. Néanmoins, on s'attend à ce que le spectre d'absorption se décale aussi vers les plus hautes énergies, et d'après les calculs de la référence [119] il est même possible qu'il se



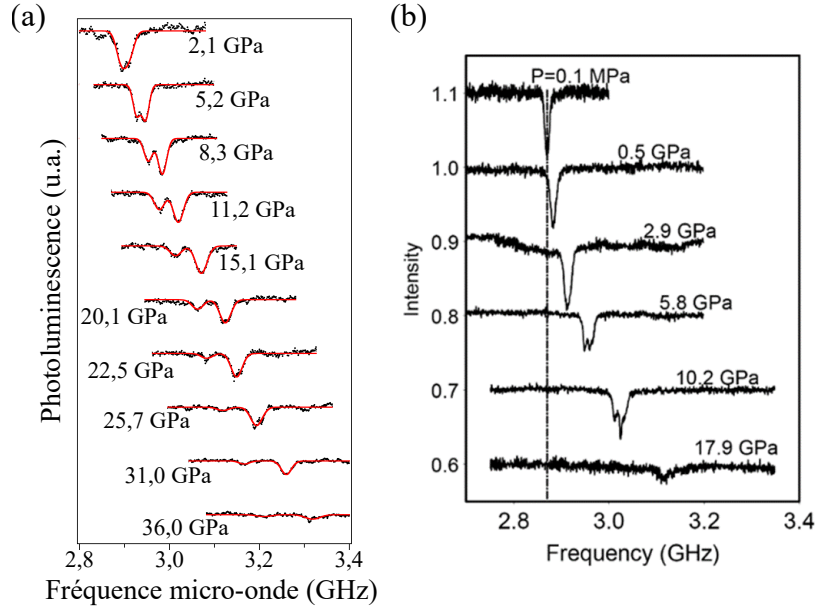
**FIGURE 3.4 :** (a) Spectres de la luminescence émise par un ensemble de centres NV, enregistrés pour deux pressions différentes. La pression est mesurée par un cristal de rubis placé dans la chambre de compression. On distingue le pic d'émission du déplacement Raman du diamant environnant, le pic de la ZPL des centres  $NV^-$  et le pic de la ZPL des centres  $NV^0$ . Le reste du spectre est un élargissement dû à l'interaction avec les phonons. On observe un déplacement de l'ensemble du spectre vers les plus faibles longueurs d'onde lorsque la pression augmente. (b) Évolution de la position de la ZPL des centres  $NV^-$  et  $NV^0$  avec la pression. On constate un rapprochement progressif des deux ZPL.

décale plus rapidement que le spectre d'émission. Ainsi, alors qu'une excitation à la longueur d'onde de 532 nm est optimale à pression ambiante [120], il sera probablement nécessaire de changer cette longueur d'onde pour continuer à exciter efficacement le centre NV à des pressions supérieures à quelques dizaines de GPa.

### 3.2.3 Diminution du contraste ODMR avec la pression

Nos premières mesures d'ODMR en pression, tout comme les mesures réalisées par M. Doherty *et al* [110], révèlent une diminution du contraste de la résonance magnétique lorsque la pression augmente (figure 3.5). Cependant, nous n'avons pas observé cette baisse de contraste lors de toutes nos expériences : on peut voir par exemple sur la figure 3.13 un spectre ODMR enregistré à une pression rubis de 24 GPa, en présence d'un champ magnétique, ayant un contraste similaire à des mesures réalisées à pression ambiante. La variation du contraste ODMR avec la pression reste donc à comprendre. Nous allons proposer ici différentes hypothèses pour expliquer ce phénomène.

**FIGURE 3.5** : (a) Spectres ODMR enregistrés à différentes pressions avec un montage confocal. On observe distinctement une baisse du contraste au fur et à mesure que la pression augmente. (b) Spectres ODMR enregistrés à différentes pressions par M. Doherty *et al* [110].



- Le centre NV existe sous deux états de charge : le centre  $NV^-$  et le centre  $NV^0$ . En général, un équilibre de la proportion de chaque état de charge est atteint sous excitation laser, avec un transfert constant d'un état vers l'autre [120]. Seul le centre  $NV^-$  contribue au signal utile, tandis que le centre  $NV^0$  émet une luminescence qui augmente le bruit et cache donc le signal utile. Comme on peut le voir sur la figure 3.4-b les spectres d'émission du centres  $NV^-$  et du centre  $NV^0$  se rapprochent progressivement lorsque la pression augmente, ce qui peut diminuer l'efficacité du filtrage éliminant la luminescence du centre  $NV^0$ , et donc entraîner une baisse du contraste.
- Une autre hypothèse d'explication est l'augmentation de la proportion de centres  $NV^0$ . Deux causes possibles pourraient impacter cette proportion : un effet direct de la pression, et/ou une conséquence de la modification du spectre d'absorption du centre NV. Les calculs de la référence [121] semblent indiquer que l'application d'une contrainte le long de l'axe du centre NV favorise le centre  $NV^-$  par rapport au centre  $NV^0$ , mais aucune conclusion n'est donnée sur l'application d'une contrainte non-alignée. Les procédés de conversion de l'état de charge du centre NV, utilisant les différences entre le spectre d'absorption du centre  $NV^-$  et celui du centre  $NV^0$ , sont maîtrisés à pression ambiante [120, 122] mais l'absence actuelle de données expérimentales sur l'évolution des spectres d'absorption avec la pression empêche de conclure avec certitude à haute pression.
- Certains calculs théoriques [123] indiquent le résultat suivant : bien que la position du niveau d'énergie excité du centre NV augmente avec la pression, le niveau singulet métastable resterait lui inchangé. L'écart en énergie entre ces deux niveaux augmenterait donc

### 3. RÉALISATION D'UN MAGNÉTOMÈTRE À CENTRES NV FONCTIONNANT À HAUTE PRESSION

---

avec la pression, ce qui pourrait modifier le taux de désexcitation du niveau excité vers le niveau métastable, et donc diminuer la probabilité de la désexcitation non-radiative qui est directement responsable du contraste ODMR (cf. chapitre 2). Cependant, aucune mesure de l'évolution de la transition entre les niveaux singulets en fonction de la pression n'a été réalisée. Cette hypothèse reste donc à vérifier.

- L'un des effets d'une contrainte non-hydrostatique est de modifier les états propres du centre NV : on observe un mélange des états propres qui sont initialement définis par l'axe de quantification du centre NV [111]. Ce mélange des états, s'il devient trop important, peut entraîner une disparition progressive du processus de désexcitation sélective vers le niveau métastable qui crée le contraste ODMR. L'absence de diminution de contraste que nous avons pu observer dans certaines mesures pourrait alors être expliquée par une hypothèse complémentaire : ces mesures ayant été faites en présence d'un champ magnétique relativement fort, il est possible que ce champ magnétique "bloque" l'axe de quantification du centre NV et donc préserve ses états propres, sans être perturbé par la contrainte non-hydrostatique.
- Enfin, une hypothèse plus directe vient de l'excitation micro-onde utilisée pour réaliser les mesures ODMR. La déformation géométrique du joint de la DAC lors de la montée en pression peut avoir un effet sur l'efficacité de l'excitation micro-onde des centres NV. Nous reviendrons sur ce point dans la suite (voir section 3.3.2).

En résumé, la diminution du contraste ODMR observée lorsque la pression augmente peut être attribuée à de nombreuses causes possibles. Certaines d'entre elles ont une origine dans la physique du centre NV, d'autres dans la mise en œuvre expérimentale. Au cours de différentes expériences menées dans des conditions très similaires, nous avons observé une diminution de contraste non-systématique. La complexité du problème et la multiplicité des facteurs demande de réaliser davantage de tests pour atteindre une compréhension plus poussée du phénomène. Puisque nous avons pu observer des contrastes raisonnables jusqu'à environ 25 GPa (figure 3.13) et même jusqu'à 60 GPa sur d'autres échantillons, il est probable que les limites viennent principalement de l'application pratique, du moins dans ce régime de pression. À ce stade, il est encore trop tôt pour se prononcer sur la possibilité d'observer un signal ODMR du centre NV à des pressions supérieures à 100 GPa, c'est-à-dire supérieures au mégabar.



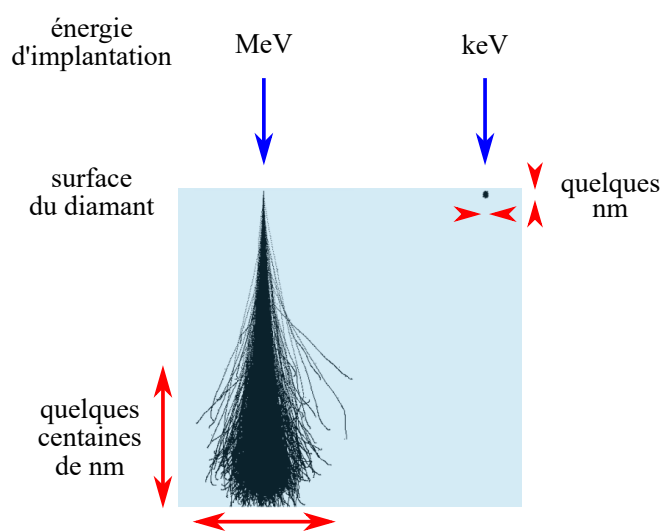
### 3.3 Développement du système expérimental

#### 3.3.1 Création de centres NV dans des enclumes par implantation d'ions

L'usage du centre NV comme capteur intégré à la DAC nécessite de placer le centre NV à l'intérieur de la cellule. Une première approche consiste à insérer des nanodiamants contenant des centres NV dans la chambre de la cellule, ce qui les place ainsi dans un régime de contrainte proche d'une pression hydrostatique. Dans notre cas, nous avons décidé d'implanter directement les centres NV à la surface d'une des deux enclumes de diamant. Par comparaison avec les nanodiamants, l'implantation permet de contrôler précisément la densité de centres NV, leurs positions relatives par rapport à l'échantillon d'intérêt, et leurs orientations : celles-ci sont en effet déterminées par les quatre axes (111) définis par la maille cristalline, ce qui permettra d'effectuer une mesure vectorielle du champ magnétique (cf. chapitre 2).

Pour procéder à l'implantation, nous avons utilisé un système générant un faisceau d'ions focalisé (*Focused Ion Beam*, FIB) développé par la société Orsay Physics en étroite collaboration avec notre équipe dans le cadre du projet ENVIE soutenu par l'ANR [124, 125]. Partant d'un dispositif qui avait été développé pour la gravure d'échantillons, la colonne d'ions a été optimisée pour l'implantation d'ions azote. La figure 3.7-a présente le fonctionnement de la colonne d'implantation : une source plasma utilisant la résonance cyclotron (*Electron Cyclotron Resonance*, ECR) génère les ions  $N_2^+$  utilisés pour l'implantation. Un filtre de Wien sélectionne l'isotope  $^{15}N_2^+$  sur un critère de rapport entre charge et masse. Des lentilles électrostatiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'ions sur le diamant cible, aboutissant à une résolution latérale qui a été estimée à environ 100 nm. Dans la majorité des implantations, l'intensité du courant d'ions a été fixée à 1 pA et l'énergie cinétique des ions à 30 keV. Avec cette énergie, les ions pénètrent le diamant et s'arrêtent à une profondeur d'environ 20 nm sous la surface. Cette profondeur a été calculée à l'aide d'une simulation SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*, arrêt et profondeur des ions dans la matière), qui est un ensemble de programmes basés sur une méthode Monte Carlo. Ce type de simulation permet notamment de mettre en évidence (figure 3.6) la dispersion spatiale accrue qui va de pair avec des implantations réalisées à des distances plus grandes de la surface lorsqu'on utilise des énergies d'implantation plus élevées.

La colonne est couplée à un microscope électronique à balayage (*Scanning Electron Microscope*, SEM). L'image donnée par le SEM, avec une résolution de l'ordre de 10 nm, permet d'aligner précisément le faisceau d'ions sur la tête de l'enclume afin de réaliser l'implantation des centres NV à l'endroit souhaité. La concentration en centres NV ainsi créés peut être ajustée en modifiant le temps d'exposition au flux continu d'ions émis par la colonne. Nous avons choisi une dose de  $10^{14} N \cdot cm^{-2}$ , ce qui permet en tenant compte d'un taux de conversion attendu de  $10^{-2}$  [73] d'atteindre une densité surfacique en centres NV d'environ  $10^4 NV \cdot \mu m^{-2}$  dans la zone implantée.



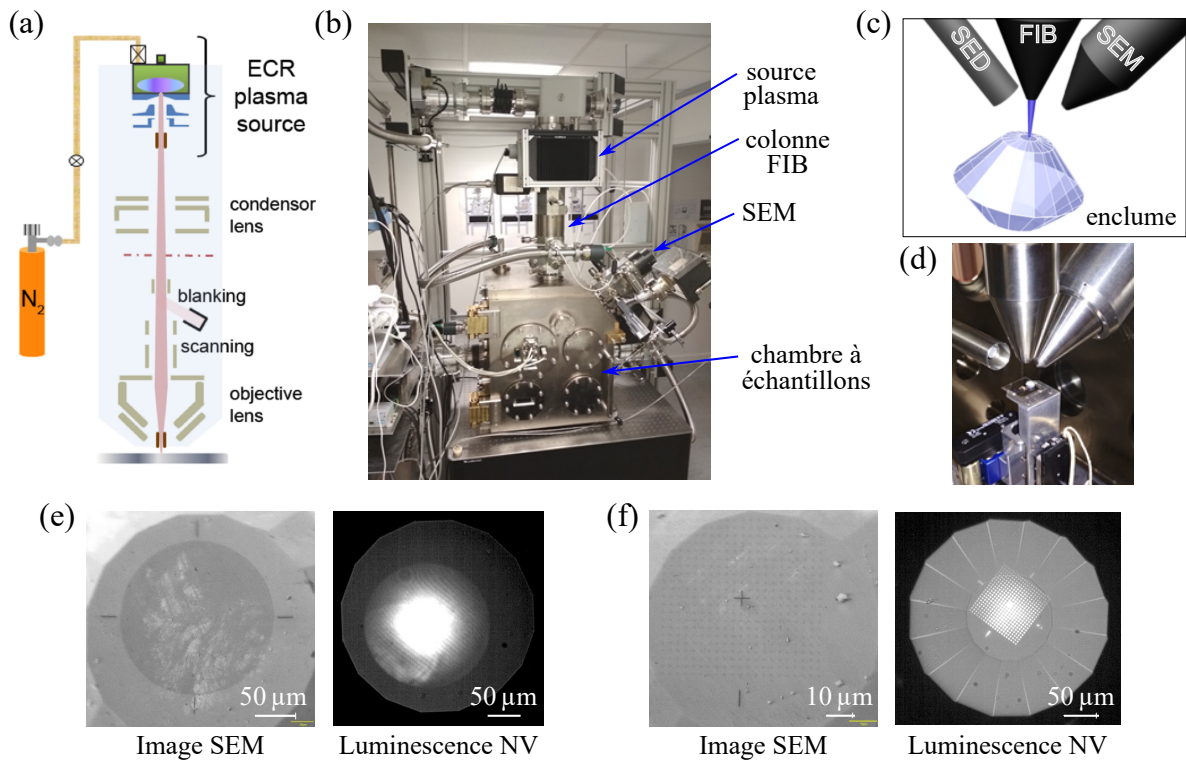
**FIGURE 3.6 : Résultats d'une simulation SRIM.** La simulation modélise le trajet et l'arrêt des ions selon leur énergie d'implantation. Ainsi, avec une énergie de l'ordre du MeV, les ions vont se disperser spatialement au cours de leur trajet dans le diamant pour finir dans une zone large de quelques centaines de nm à quelques centaines de nm de profondeur. Il est nécessaire de choisir une énergie plus faible de l'ordre du keV pour obtenir des ions implantés à une distance de quelques nm, ce qui permet aussi une dispersion réduite.

Après l'implantation, les enclumes implantées sont recuites à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures pour faire migrer les lacunes afin qu'elles se combinent aux impuretés d'azote pour former les centres NV [126]. La surface du diamant est ensuite nettoyée à l'aide d'un traitement à base de trois acides [127].

L'utilisation du FIB permet de définir avec une très grande souplesse le schéma d'implantation désiré sur la tête de l'enclume. On peut par exemple tracer un quadrillage de points, ce qui est adapté à une étude par microscopie confocale. Dans le cadre de cette thèse qui met en œuvre la microscopie magnétique à centres NV en champ large, nous avons utilisé une implantation réalisée avec une intensité du faisceau d'ions homogène sur toute la surface de l'enclume (figure 3.7-e) de manière à créer une nappe de centres NV avec une épaisseur de quelques nm.

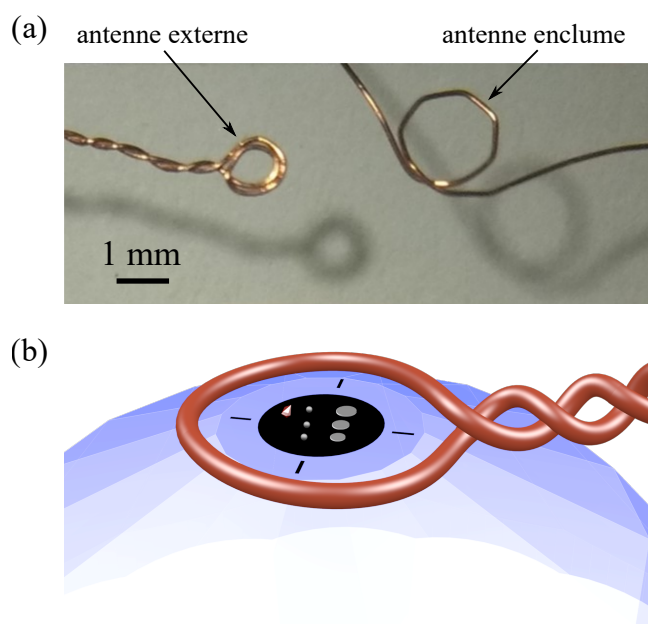
### 3.3.2 Excitation micro-onde des centres NV à l'intérieur de la DAC

Comme nous l'avons décrit au chapitre 2, une excitation micro-onde efficace est nécessaire pour observer la résonance magnétique des centres NV. Pour rappel, notre dispositif fonctionnant à pression ambiante utilise une antenne réalisée à partir d'un fil de cuivre isolé formant une boucle (figure 3.8-a), reliée directement à un générateur micro-ondes. Cette géométrie d'antenne s'adapte facilement à la DAC puisqu'il suffit de donner un diamètre un peu plus large à l'antenne pour pouvoir l'enrouler autour de la tête d'une des deux enclumes, dans une zone qui est à l'extérieur et n'est donc pas écrasée par les enclumes (figure 3.8-b). L'augmentation du diamètre de la boucle conduit évidemment à une diminution de l'amplitude du champ magnétique oscillant au niveau des centres NV, ce qui peut être compensé en injectant une puissance micro-onde plus élevée dans l'antenne au moyen d'un amplificateur de puissance par exemple.



**FIGURE 3.7 :** (a) Schéma de principe de la colonne FIB utilisée pour l'implantation d'ions. Les ions  $^{15}\text{N}_2^+$  sont extraits d'une source plasma utilisant la résonance cyclotron électronique (ECR). Le faisceau d'ions est contrôlé par un ensemble de lentilles pour être focalisé sur l'échantillon. (b) Photographie du système couplant la colonne FIB et le SEM. Le microscope électronique à balayage (SEM) est utilisé pour atteindre une précision optimale. (c) et (d) Schéma et photographie de la disposition de l'enclume de diamant dans la chambre. Sont placés dans un espace restreint : l'extrémité de la colonne à implantation, l'extrémité de l'émetteur d'électrons du SEM, et le détecteur d'électrons secondaires (SED). (e) et (f) Exemples d'implantations réalisées au moyen de la colonne FIB. Sont présentées à chaque fois une image prise avec le SEM et une image de la luminescence des centres NV. La flexibilité du FIB permet de réaliser de nombreux types d'implantation, comme par exemple une enclume implantée de façon homogène sur toute sa surface (e) et une enclume implantée selon un schéma de points régulièrement espacés (f).

Cependant, la difficulté principale provient du couplage avec le joint métallique en rhénium utilisé pour assurer le confinement transverse entre les deux enclumes : le champ magnétique micro-ondes créé par l'antenne induit des courants de Foucault dans le joint. Ces courants induits vont créer à leur tour un champ magnétique micro-onde opposé, qui vient écranter le champ micro-onde primaire. La résultante au centre du trou du joint est un champ micro-onde quasi-nul (figure 3.10-b) qui conduit à la disparition du signal ODMR des centres NV implantés dans l'enclume.



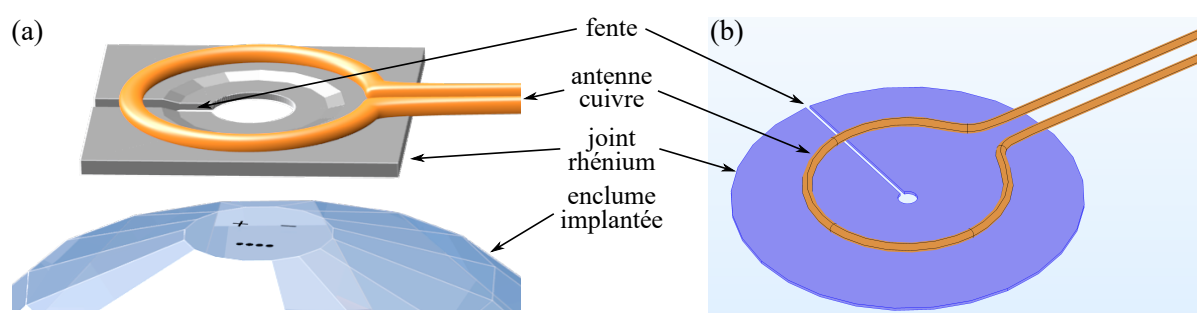
**FIGURE 3.8 : (a) Antennes utilisées pour l'excitation micro-onde.** Dans les conditions ambiantes, l'antenne utilisée, appelée ici "antenne externe", est formée par un fil de cuivre isolé constituant une boucle de courant. L'antenne utilisée à l'intérieur de la DAC est construite sur le même principe, mais avec un diamètre de la boucle plus grand. **(b) Schéma représentant la position de l'antenne autour d'une enclume de diamant.** Le diamètre de l'antenne est choisi de façon à ne pas déformer l'antenne lors de la montée en pression. Le joint n'est pas représenté ici.

Une solution possible pour éviter cet effet d'écrantage serait de remplacer le joint en rhénium par un matériau non-métallique [128, 129]. Malheureusement, les performances en pression des joints non-métalliques sont bien inférieures à celles des joints métalliques. En particulier, ce type de joint empêche de monter aux valeurs de pression ciblées alors que l'utilisation d'un joint en rhénium permet d'atteindre des pressions supérieures à 100 GPa.

Le problème d'une excitation micro-onde/radiofréquence à l'intérieur d'une DAC a déjà été rencontré par les équipes qui réalisent des expériences de résonance magnétique nucléaire (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) à haute pression. Diverses solutions ont ainsi été déjà testées. Une solution simple que nous avons adaptée dans ce travail est de fendre le joint sur tout un rayon (figure 3.9), en s'inspirant du dispositif décrit dans la référence [130]. Cette découpe est réalisée au CEA-DAM par le même système d'usinage laser que le trou central du joint. La fente est ensuite remplie avec du sel NaCl pour préserver l'intégrité du joint.

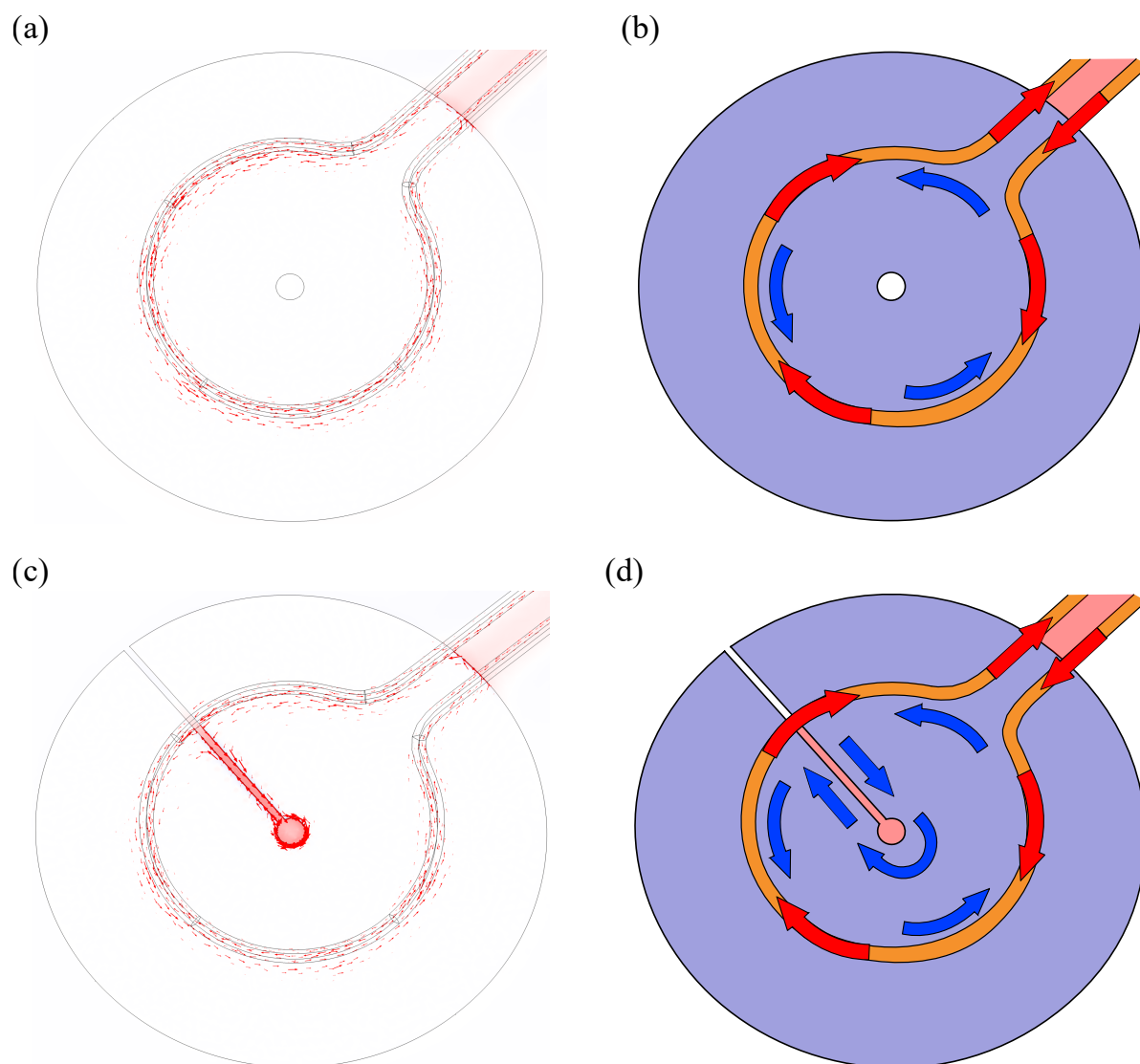
Au premier abord, on pourrait penser que la fente créée dans le joint interdit la circulation des courants de Foucault responsables de l'écrantage du champ magnétique micro-onde, de la même façon que le feuilletage dans un électro-aimant permet de réduire les pertes magnétiques. Une analyse plus fine montre que la fente agit en réalité comme une "lentille de Lenz" qui canalise le flux magnétique au niveau du trou central [131]. En effet, la circulation des courants de Foucault imposée par la fente dans le joint crée un champ magnétique au niveau du trou central qui s'ajoute au champ créé par l'antenne au lieu de s'y opposer. Une telle lentille de Lenz permet ainsi d'amplifier une excitation micro-onde ou radiofréquence, ce qui améliore la sensibilité d'une détection par RMN [130, 131]. L'équipe de L. Dubrovinsky a montré que cet assemblage permet de réaliser des expériences de RMN dans une DAC jusqu'à des pressions de l'ordre de 100 GPa [132, 133].

La figure 3.10 montre une simulation de cet effet, réalisée avec le logiciel COMSOL (voir annexe E). Une boucle de courant est placée au-dessus d'un disque métallique percé. Lorsque ce disque n'est pas fendu (figures 3.10-a et 3.10-b), la circulation des courants induits est effectivement en sens opposé à celle du courant excitateur, de sorte que le champ magnétique résultant au centre du disque est nul. Lorsque le joint est fendu (figures 3.10-c et 3.10-d), la circulation des courants induits s'adapte à cette nouvelle géométrie ; on observe ainsi un changement du sens du courant autour du trou central et les courants induits y renforcent le champ magnétique total.



**FIGURE 3.9 : (a) Représentation schématique du joint fendu.** Le joint en rhénium comporte un trou central qui est l'endroit où doit exister le champ micro-onde appliqué aux centres NV. L'excitation micro-onde est créée par une antenne constituée d'un simple fil de cuivre. Une fente est percée dans le joint pour contrecarrer l'effet d'écrantage par les courants de Foucault induits dans la masse métallique du joint. Cette fente forme une lentille de Lenz qui concentre le champ magnétique micro-onde au niveau du trou central, comme représenté sur la figure 3.10. **(b) Construction 3D du joint fendu utilisée dans la simulation COMSOL.**

Ce système de joint fendu nous a permis d'obtenir des contrastes ODMR suffisants sur les mesures à haute pression effectuées dans une DAC. Cependant l'ajout de cette fente, même remplie par du sel, fragilise logiquement la cohésion structurale du joint. Lorsqu'on monte à haute pression, on constate que la fente a tendance à se refermer dans la zone centrale, ce qui réduit son efficacité. Nous avons aussi observé un élargissement de la fente au-delà de la tête de l'enclume, qui limite alors la montée en pression puisque le rôle protecteur du joint n'est plus maintenu. Les deux enclumes peuvent alors entrer en contact, ce qui conduit inévitablement à la casse d'une des enclumes compte tenu des contraintes extrêmes au sein de ces enclumes à haute pression. À ce stade de développement de la technique, nous pouvons simplement indiquer que la configuration utilisée pour nos expériences, avec un joint fendu rempli de sel, permet d'observer la résonance magnétique des centres NV jusqu'à une pression de l'ordre de 50 GPa. Cette limite est cependant indicative et pourrait changer en fonction des caractéristiques de l'enclume.

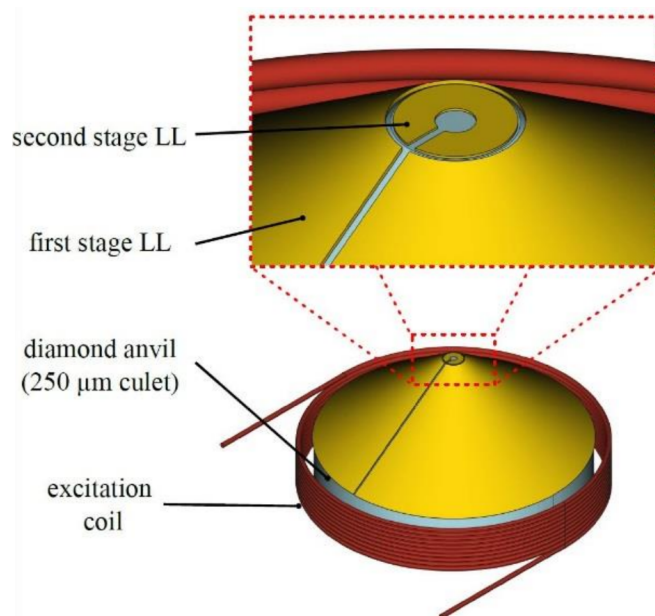


**FIGURE 3.10 :** (a) Résultats d'une simulation COMSOL effectuée sur un joint métallique non-fendu. Les courants électriques sont représentés par des flèches rouges. On observe à la fois les courants se propageant dans l'antenne et les courants induits se propageant dans le joint, lesquels circulent en sens inverse par rapport aux courants dans l'antenne. L'amplitude du champ magnétique micro-onde créé par ces courants, calculée sur un plan de coupe dans le plan du joint, est représentée en couleur rouge. Dans cette configuration, un champ non-nul est observé uniquement à l'extérieur du joint, entre les deux fils de l'antenne. (b) Représentation schématique des résultats de la simulation. Les courants induits sont colorés en bleu pour améliorer la clarté. (c) Résultats d'une simulation COMSOL effectuée sur un joint fendu. Dans cette configuration, le courant induit dans le joint s'adapte à la géométrie du joint et tourne autour du trou, dans le même sens que le courant circulant dans l'antenne. Le champ micro-onde est alors amplifié à l'intérieur du trou du joint. (d) Représentation schématique des résultats de la simulation montrant cet effet d'addition.

Notre objectif étant cependant de pouvoir utiliser le diagnostic magnétique par centres NV au-delà de 100 GPa, il est nécessaire d'envisager des solutions fiables au-delà de la limite pratique à laquelle nous sommes confrontés en utilisant le simple joint fendu. Une possibilité serait d'utiliser une antenne réalisée par un dépôt lithographique de micro-canaux métalliques directement sur la tête de l'enclume, comme décrit dans la référence [134]. Il semble cependant peu probable qu'une telle technique reste fonctionnelle à très haute pression.

Nous travaillons actuellement à la mise en application pratique du schéma proposé par T. Meier *et al* [133] (figure 3.11), qui est une évolution semblant plus adaptée du schéma proposé précédemment par cette même équipe [132]. L'idée consiste à garder le joint intact et à ajouter une feuille fendue de métal, en cuivre ou or par exemple, sur la tête de l'enclume. C'est donc celle-ci qui sert de lentille de Lenz pour focaliser l'excitation micro-onde dans la zone d'intérêt. Dans cette proposition, la feuille est séparée en deux éléments : un premier élément couvre toute l'enclume et amène les micro-ondes par induction depuis une antenne placée autour de la base de l'enclume, et un deuxième élément, placé sur la tête de l'enclume, sert de lentille de Lenz finale. C'est là encore l'induction qui est utilisée pour faire passer les micro-ondes du premier élément au deuxième. Un dépôt d'alumine sur le joint permet d'isoler électriquement le joint de cette feuille de métal. Cette configuration, ou une adaptation de celle-ci, pourrait permettre de conserver les avantages de la lentille de Lenz qui amplifie le champ micro-onde, sans avoir les inconvénients d'un joint fendu limité en pression. La feuille de métal peut être réalisée par dépôt métallique sur le diamant, puis découpée au FIB pour créer la géométrie de la lentille de Lenz à deux étages.

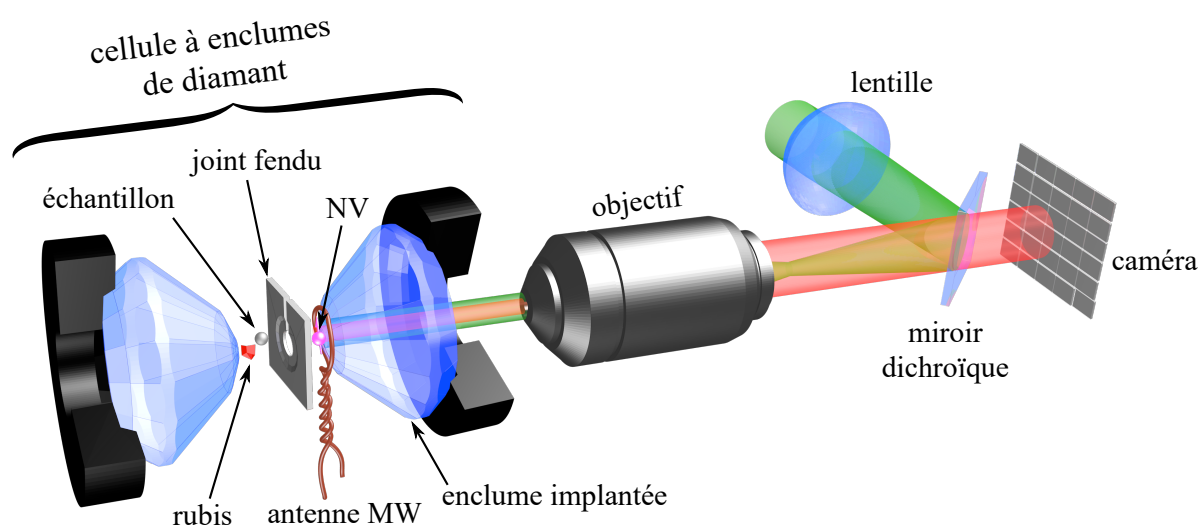
**FIGURE 3.11 : Schéma de principe d'une lentille de Lenz (*Lenz lens*, LL) à deux étages déposée sur une enclume de diamant.** Image tirée de la référence [133]. Une feuille de métal fendue recouvre l'intégralité de l'enclume de diamant, exceptée la tête. Un deuxième morceau de métal fendu est placé sur la surface de la tête. L'excitation micro-onde passe de la bobine excitatrice à la première feuille par induction puis est concentrée vers le haut de la feuille grâce à la fente et induit ensuite des courants dans la deuxième feuille. Ces courants sont eux aussi concentrés au niveau du trou pour produire au final un champ micro-onde extrêmement intense au niveau de l'ouverture percée dans le joint métallique.



Comme on peut le voir et à ce stade de développement de la technique, le facteur qui semble le plus limitant est l'efficacité de l'excitation micro-onde. Une alternative pourrait être envisagée : des procédés de magnétométrie NV se passant de micro-ondes sont en effet étudiés [135, 136]. Cependant, leur mise en œuvre à l'intérieur d'une DAC semble irréalisable pour l'instant.

#### 3.3.3 Dispositif expérimental complet

Une proposition de dispositif expérimental servant à effectuer des mesures de champ magnétique à haute pression est présentée figure 3.12. C'est ce montage que nous avons utilisé pour les travaux décrits dans les chapitres suivants. Revenons sur les différents éléments du montage et leur modification par rapport au dispositif fonctionnant à pression ambiante décrit au chapitre 2.



**FIGURE 3.12 : Montage utilisé pour la magnétométrie en champ large à haute pression.** Les centres NV sont excités avec un laser vert par l'intermédiaire d'un objectif de microscope, qui sert aussi à la collection de leur luminescence. Cette luminescence est imagée sur une caméra. La cellule à enclumes de diamant inclut une enclume implantée avec une couche de centres NV et un joint fendu qui permet l'excitation micro-onde produite par la boucle de courant servant comme antenne externe. Un micro-cristal de rubis est utilisé pour servir de jauge de pression. Ce rubis et l'échantillon d'intérêt sont insérés dans la chambre expérimentale formée par le trou central du joint.

- **Centres NV et diamant.** Comme détaillé précédemment, les centres NV ont été implantés à l'aide d'un FIB pour contrôler la position de la surface implantée sur la tête de l'enclume de diamant. L'épaisseur de quelques nm de la nappe de centres NV assure une réponse homogène au champ magnétique créé par l'échantillon.



- **Excitation laser.** Il est possible de réaliser un éclairage par réflexion totale interne en insérant le faisceau laser sur le côté de la face externe de l'enclume et en utilisant les facettes proches de la tête. Cependant ce type d'éclairage rajoute une complexité et limite le contrôle précis de la zone éclairée. Nous avons donc utilisé un éclairage direct à travers l'objectif et l'enclume en utilisant un miroir dichroïque.
  
- **Collection de la luminescence.** Afin de pouvoir faire la mise au point sur la couche de centres NV à travers l'une des deux enclumes, il est nécessaire d'utiliser un objectif ayant une longue distance de travail, ce qui limite l'ouverture numérique avec laquelle la luminescence des centres NV peut être détectée. Fort heureusement la quantité de signal collectée reste suffisante pour obtenir un rapport signal à bruit suffisant à ce stade de l'étude, compte tenu de l'aimantation des échantillons étudiés. Pour les expériences réalisées à température ambiante, nous avons utilisé un objectif Nikon 40× avec une ouverture numérique  $ON = 0,4$ . Pour les expériences réalisées à l'intérieur d'un cryostat (cf. chapitre 5), il a été indispensable d'utiliser un objectif Mitutoyo 20× d'ouverture numérique  $ON = 0,28$ . Les aberrations causées par la traversée de l'enclume sur la luminescence des centres NV entraînent également une diminution de la résolution spatiale, estimée à environ 1  $\mu\text{m}$ .
  
- **Excitation micro-onde.** Puisque le spectre ODMR se décale vers les hautes fréquences lorsque la pression augmente, il faut employer un générateur pouvant atteindre des fréquences suffisamment élevées. Nous avons utilisé un générateur Rohde & Schwarz (R&S SMF100A) qui délivre une puissance maximale de 25 dBm à des fréquences allant jusqu'à 40 GHz. Afin de compenser les problèmes causés par l'excitation micro-onde, nous avons parfois couplé ce générateur à un amplificateur de classe A. Cet amplificateur permet non seulement d'augmenter la puissance micro-onde excitatrice, mais aussi de stabiliser cette puissance : en effet, la résistance du fil utilisé pour l'antenne varie avec la fréquence. L'amplificateur de classe A adapte la puissance délivrée quelle que soit l'impédance de la charge, permettant ainsi d'obtenir une puissance micro-onde constante en fonction de la fréquence.
  
- **Champ magnétique appliqué.** La forme des DAC utilisées nous permet de rapprocher suffisamment un aimant permanent pour obtenir un champ magnétique de référence en contrôlant l'amplitude du champ et son orientation. Les DAC sont réalisées dans un matériau amagnétique, alliage de cuivre et béryllium, et donc n'interfèrent pas avec le champ magnétique appliqué.
  
- **Pilotage et acquisition des données.** Pas de changement nécessaire.

Remarquons que certaines des améliorations proposées dans le chapitre 2 peuvent aussi s'appliquer ici. Notamment, outre le problème de l'excitation micro-onde à haute pression, le point faible du montage expérimental utilisé ici est probablement la caméra.

### 3.4 Extraction du champ magnétique à partir d'une mesure ODMR à haute pression

Le processus de reconstruction du champ magnétique à partir de la carte des spectres ODMR est similaire à celui utilisé à pression ambiante et qui a été décrit dans le chapitre 2. Cependant, une difficulté supplémentaire s'ajoute : une fois les positions des fréquences de résonance déterminées, il est nécessaire de séparer la contribution des contraintes non-hydrostatiques de celle du champ magnétique afin d'extraire l'information pertinente, qui dans notre cas est la valeur du champ magnétique.

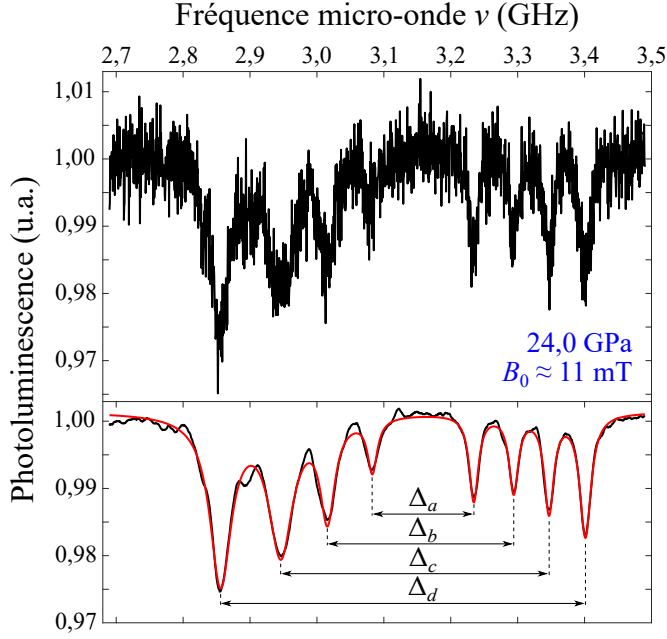
La figure 3.13-a présente un spectre ODMR typique enregistré à haute pression, ici 24,0 GPa, en un pixel de la caméra et en présence d'un champ magnétique de référence  $\vec{B}_0$  ayant une amplitude  $\|\vec{B}_0\| \approx 11$  mT. La luminescence mesurée a été renormalisée. On distingue les huit pics correspondant aux quatre paires de résonances des quatre familles de centres NV (cf. chapitre 2). Pour chaque paire  $i$  de pics, on peut définir de nouveau la fréquence centrale, les contrastes et les largeurs à mi-hauteur des deux pics, et surtout la séparation en fréquence  $\Delta_i$  entre les deux résonances. La modélisation par une somme de lorentziennes nous permet ici aussi d'obtenir numériquement toutes ces informations, et on peut utiliser un traitement identique à celui décrit dans le chapitre 2 pour améliorer la précision de l'ajustement numérique.

Une fois les positions des résonances déterminées, il faut maintenant extraire la composante créée par le champ magnétique à déterminer. Considérons le champ magnétique total  $\vec{B}$ , le champ magnétique appliqué  $\vec{B}_0$ , et le champ magnétique d'intérêt  $\vec{B}_{\text{ech}}$  créé par l'aimantation de l'échantillon :  $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{ech}}$ .

Rappelons l'équation 3.4 donnant l'expression de la séparation entre les deux fréquences de résonance d'une famille de centres NV à haute pression, établie plus tôt :

$$\Delta = 2\sqrt{\mathcal{M}_X^2 + \mathcal{M}_Y^2 + \left(\frac{g\mu_B}{h} B_{\text{NV}}\right)^2}$$

Pour simplifier, nous introduisons la notation  $\delta\mathcal{M} = \sqrt{\mathcal{M}_X^2 + \mathcal{M}_Y^2}$ , qui représente la contribution des contraintes non-hydrostatiques à la séparation en fréquence du spectre ODMR des centres NV. Une telle simplification est raisonnable puisque nous cherchons ici à mesurer le



**FIGURE 3.13 :** Spectre ODMR typique enregistré à une pression de 24,0 GPa sous un champ magnétique  $B_0 \approx 11$  mT. Le panneau du haut est un spectre brut associé à un pixel de la caméra. Le panneau du bas représente ce même spectre, après traitement : ici, une moyenne spatiale sur un carré de 5 pixels de côté, puis une moyenne glissante sur 10 points successifs de fréquence pour chaque fréquence micro-onde. Un ajustement par une somme de huit fonctions lorentziennes est représenté en rouge. La définition des séparations  $\Delta_a$ ,  $\Delta_b$ ,  $\Delta_c$  et  $\Delta_d$  associées à chaque composante est indiquée.

champ magnétique sans être intéressés par la reconstruction complète du tenseur des contraintes. On peut alors appliquer cette équation 3.4 dans deux zones : celle proche de l'échantillon où le champ magnétique  $\vec{B}_{\text{ech}}$  est non-nul, et celle loin de l'échantillon où ce même champ devient négligeable. On décline l'équation pour chaque famille  $i$ .  $\delta\mathcal{M}_i$  représente alors la séparation en fréquence causée par les composantes non-hydrostatiques appliquées à la famille  $i$ , tandis que  $B_{0,i}$  et  $B_{\text{ech},i}$  sont les projections respectives de  $\vec{B}_0$  et  $\vec{B}_{\text{ech}}$  sur la famille  $i$  :

$$\begin{cases} \Delta_{0,i}(P) = 2\sqrt{(\delta\mathcal{M}_i(P))^2 + \left(\frac{g\mu_B}{h}\right)^2 (B_{0,i})^2} \\ \Delta_i(P) = 2\sqrt{(\delta\mathcal{M}_i(P))^2 + \left(\frac{g\mu_B}{h}\right)^2 (B_{0,i} + B_{\text{ech},i}(P))^2} \end{cases} \quad (3.6)$$

Dans cette équation, on remarque que  $B_{0,i}$  est la seule variable indépendante de la pression. Nous pouvons donc exploiter cette propriété pour extraire la projection  $B_{\text{ech},i}$ , en profitant du fait que nous effectuons des mesures spatialement résolues sur une large zone. Discutons les deux cas généraux possibles :

- Dans le cas où l'on a une seule mesure effectuée à une pression donnée, la composante due à  $B_{0,i}$  ne peut pas être distinguée de celle due à  $\delta\mathcal{M}_i$ . On peut toutefois isoler la composante  $B_{\text{ech},i}$  due à l'échantillon en comparant le spectre enregistré dans la proximité de l'échantillon au spectre obtenu plus loin dans une zone où le champ magnétique créé par l'échantillon est devenu négligeable. Si on fait l'hypothèse que les variations spatiales du champ magnétique de référence et de la pression hydrostatique sont négligeables, il reste juste à résoudre numériquement le système d'équation 3.6 pour extraire  $B_{\text{ech},i}$ . En pratique, afin d'améliorer la précision de la mesure, il est préférable d'utiliser des données

### 3. RÉALISATION D'UN MAGNÉTOMÈTRE À CENTRES NV FONCTIONNANT À HAUTE PRESSION

---

de référence prises dans quatre points qui encadrent l'échantillon. Nous pouvons ensuite interpoler à partir de ces résultats une valeur du champ de magnétique de référence en chaque point de l'image, que l'on retire numériquement pour atteindre la valeur de  $B_{\text{ech},i}$ .

- Dans l'idéal, il est préférable d'effectuer plusieurs mesures à plusieurs valeurs de pression différentes. On peut alors séparer la composante due aux contraintes de la composante qui est due au champ magnétique. En effet, la première équation du système 3.6 contient le terme  $B_{0,i}$  indépendant de la pression et le terme  $\delta\mathcal{M}_i(P)$  qui varie directement avec la pression et tend vers zéro à pression ambiante. Il suffit donc de faire un ajustement numérique de l'évolution de  $\Delta_{0,i}(P)$  avec la pression pour obtenir  $B_{0,i}$  et  $\delta\mathcal{M}_i(P)$ . Ceci permet ensuite d'utiliser la deuxième équation définissant  $\Delta_i(P)$  pour atteindre  $B_{\text{ech},i}$ . Cette méthode a l'avantage de récupérer l'intégralité de l'information, ce qui permet notamment d'étudier les variations de  $\delta\mathcal{M}_i(P)$  avec la pression.

Une fois que l'on a extrait les quatre projections du champ magnétique étudié sur les différentes familles de centres NV, il reste à effectuer le passage à trois composantes dans un repère d'espace connu. Comme à pression ambiante, pour identifier la combinaison correcte afin d'obtenir le champ magnétique vectoriel dans le repère du laboratoire, il est nécessaire de déterminer l'orientation de la maille cristalline par rapport au laboratoire et de connaître le signe et les intensités relatives des composantes du champ magnétique appliqué dans le repère du laboratoire. Un exemple de procédure complète d'identification du repère sera détaillé dans le chapitre 4.

Le plus simple est ainsi d'effectuer la reconstruction complète, avec identification du repère et attribution des composantes, dans la zone loin de l'échantillon. Une fois cette procédure suivie, on peut ensuite appliquer la combinaison correcte obtenue dans les zones proches de l'échantillon en présence du champ magnétique perturbateur additionnel. On obtient finalement, après traitement complet et retrait de la composante due aux contraintes, le champ magnétique vectoriel qui est créé par l'aimantation de l'échantillon.

### 3.5 Conclusion

Le centre NV est bien adapté aux mesures à haute pression réalisées dans une cellule à enclumes de diamant. Il conserve en effet ses propriétés à haute pression, du moins pour des pressions allant jusqu'à environ 60 GPa, et il peut s'intégrer directement dans ce type de dispositif. Il est ainsi possible de concevoir un magnétomètre vectoriel à haute pression, résolu spatialement, à l'aide d'un ensemble de centres NV agissant comme capteurs *in situ*. Le chapitre 4 présente quelques exemples de mesures effectuées selon ce schéma.

Cependant, des défis techniques restent à relever avant de rendre cette technique robuste et surtout valable au-delà d'une pression de l'ordre de 100 GPa, en particulier pour réaliser l'excitation micro-onde nécessaire à la résonance magnétique du centre NV. La technique du joint fendu que nous avons utilisée jusqu'à maintenant n'est en effet ni très fiable ni parfaitement reproductible. Il faudra également vérifier que la physique du centre NV permet toujours de réaliser des spectres ODMR à une pression aussi élevée. Des travaux futurs sont donc nécessaires pour développer notre méthode de mesure magnétique, et la comparer aux autres techniques.





# Étude de la transition $\alpha$ - $\epsilon$ du fer

## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>88</b>
<b>4.2</b>	<b>Observation de la transition de phase magnétique du fer en laboratoire</b>	<b>88</b>
4.2.1	Description de l'expérience	89
4.2.2	Présentation des données brutes	92
4.2.3	Détermination des positions en fréquence des résonances du spectre ODMR	93
4.2.4	Extraction de la composante uniquement due au champ magnétique créé par la bille de fer	96
4.2.5	Reconstruction vectorielle du champ magnétique et identification du repère utilisé pour cette reconstruction	98
4.2.6	Application d'un masque pour sélectionner les informations fiables	103
4.2.7	Observation qualitative de la transition de phase du fer	105
4.2.8	Modélisation et obtention de la valeur de l'aimantation de la bille de fer à chaque valeur de pression	105
4.2.9	Cartes du champ magnétique obtenues sur l'intégralité de la zone observée	110
<b>4.3</b>	<b>Observation simultanée de la transition structurale du fer</b>	<b>112</b>
4.3.1	Contexte	112
4.3.2	Mise en place du montage expérimental et difficultés rencontrées	113
4.3.3	Présentation des résultats partiels obtenus	115
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>119</b>

---



## 4.1 Introduction

Nous allons maintenant nous intéresser à la mise en pratique du magnétomètre à centres NV pour des mesures magnétiques en physique des hautes pressions. Afin de mettre en œuvre la mesure sur un cas concret, nous avons choisi d'étudier la transition  $\alpha - \epsilon$  du fer [137]. Cette transition structurale, qui se produit à température ambiante dans une plage de pression entre 15 et 20 GPa, s'accompagne d'une modification des propriétés magnétiques du fer que nous chercherons à observer avec le magnétomètre. Les enjeux sont donc les suivants : notre dispositif expérimental reste-il fonctionnel dans des conditions de haute pression ? Est-on capable, dans des conditions expérimentales, de séparer la composante due aux contraintes de la composante due au champ magnétique ? Est-on capable d'observer un changement de comportement magnétique d'un objet avec la pression, et de faire une étude quantitative de ce changement ?

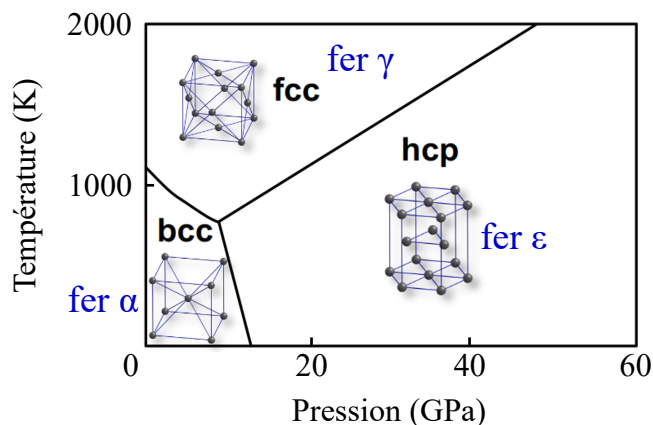
Après une introduction sur la nature de cette transition du fer, nous décrirons les spécificités de l'expérience et présenterons les résultats bruts obtenus. Nous nous attacherons ensuite à détailler les différentes étapes du traitement des données pour aboutir aux résultats finaux. Ensuite, nous évoquerons les différentes questions ouvertes liées à cette transition du fer, qui justifient le besoin d'une observation simultanée de la transition magnétique et de la transition structurale. Il est cependant nécessaire d'effectuer une expérience de diffraction X en synchrotron pour observer la transition structurale. Nous présenterons ainsi les résultats obtenus lors d'une expérience préliminaire conjointe NV-diffraction X réalisée en juin 2019 sur la ligne PSYCHÉ au synchrotron SOLEIL.

## 4.2 Observation de la transition de phase magnétique du fer en laboratoire

Le fer est un matériau ferromagnétique aux conditions ambiantes : à l'échelle microscopique, ses moments magnétiques s'alignent spontanément dans le même sens pour créer des domaines magnétiques. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à ce type de matériau, les différents domaines s'alignent dans la direction du champ magnétique extérieur conduisant à une aimantation macroscopique. Localement, le champ magnétique créé par le matériau aimanté s'ajoute ainsi au champ magnétique appliqué.

Le fer présente un polymorphisme métallique. À pression et température ambiante, le fer, appelé fer  $\alpha$ , a une structure cubique centrée (*body-centered cubic*, phase bcc). Cependant, une transition de phase (figure 4.1) se produit lorsque la pression augmente : la structure du fer devient hexagonale compacte (*hexagonal close-packed*, phase hcp), on l'appelle alors fer  $\epsilon$ . Cette

transition de phase s'accompagne d'une modification des propriétés magnétiques du fer : de ferromagnétique, il devient non-magnétique (voir section 4.3). Notre objectif est l'observation de cette disparition des propriétés ferromagnétiques du fer.



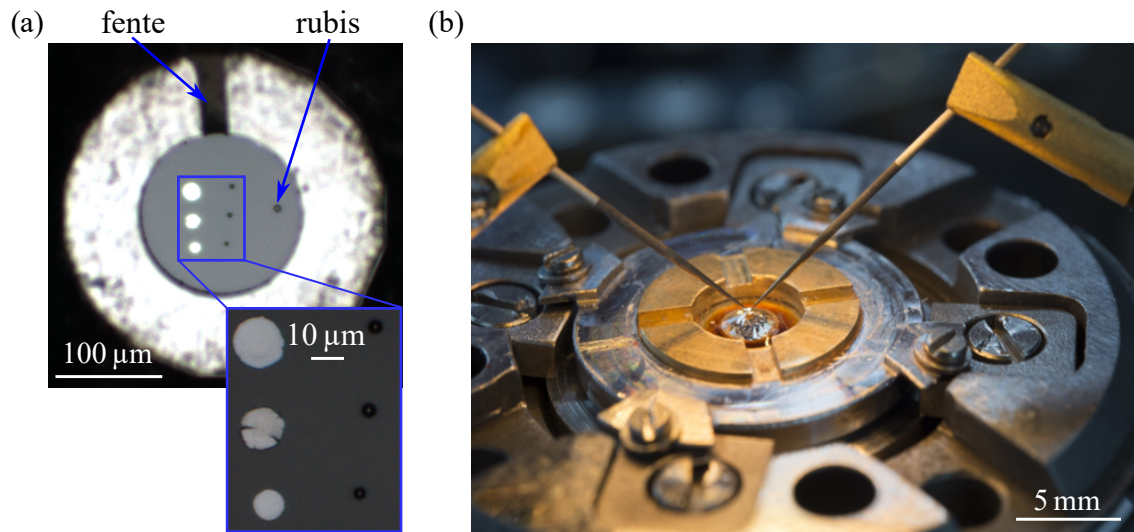
**FIGURE 4.1 : Stabilités des différentes phases du fer en fonction de la pression et la température.** Dans des conditions de pression et température ambiante, le fer est présent sous sa forme ferromagnétique  $\alpha$ . Au-delà d'une quinzaine de GPa, sa structure se modifie et sa forme stable est alors le fer  $\epsilon$ , non-magnétique. Nous ne nous intéressons pas ici à sa forme  $\gamma$  stable à haute température.

Pour procéder à cette observation, nous appliquons un champ magnétique extérieur à la cellule à enclumes de diamants (DAC) qui contient des échantillons de fer de dimension microscopique. Le fer s'aimante, et la mesure du champ magnétique dans la zone proche de chaque échantillon devrait nous permettre d'observer une variation locale par rapport au champ magnétique appliqué pour induire l'aimantation des échantillons de fer. Lorsqu'on augmente la pression, on s'attend à voir diminuer puis disparaître cette variation locale au fur et à mesure de la transition où le fer passe de la phase  $\alpha$  vers à la phase  $\epsilon$ . Afin de quantifier les variations des propriétés magnétiques du fer, nous chercherons à obtenir la valeur de l'aimantation du fer pour chaque pression appliquée dans la cellule. Les résultats qui suivent sont décrits dans la référence [138], et peuvent être comparés aux résultats similaires obtenus par la référence [139].

#### 4.2.1 Description de l'expérience

Pour cette expérience, nous utilisons le dispositif expérimental décrit dans le chapitre 3. Nous plaçons plusieurs échantillons de fer sur une enclume implantée en surface avec une nappe de centres NV (figure 4.2) : trois billes de quelques  $\mu$  m de diamètre (poudre sphérique de fer achetée chez Alfa Aesar [140], obtenue par décomposition chimique de pentacarbonyle de fer purifié) et trois disques créés en écrasant des billes similaires. L'enclume utilisée est une enclume simple avec une tête de 300  $\mu$ m de diamètre. Un cristal de rubis est également introduit pour obtenir une mesure *in situ* de la pression. On utilise de l'azote comme milieu transmetteur de pression.

La pression à l'intérieur de la chambre est modifiée en faisant varier la pression d'hélium appliquée sur les enclumes par l'intermédiaire de la membrane de la cellule, comme décrit au



**FIGURE 4.2 :** (a) **Échantillons de fer placés sur la tête de l'enclume.** Photographie enregistrée en éclairage direct, avant de fermer la cellule. On distingue le joint en blanc avec sa fente, les six échantillons de fer, et le rubis servant de jauge de pression. L'insert présente un zoom sur les morceaux de fer. La photographie et l'insert ont été inversés pour correspondre aux autres images enregistrées à travers l'enclume. (b) **Mise en place des morceaux de fer sur l'enclume.** Photographie montrant une moitié de la cellule avec une enclume, sans joint pour l'instant. Un dispositif de micro-manipulation permet de positionner les morceaux de fer aux endroits souhaités sur la tête de l'enclume, au moyen de pointes de déplacement.

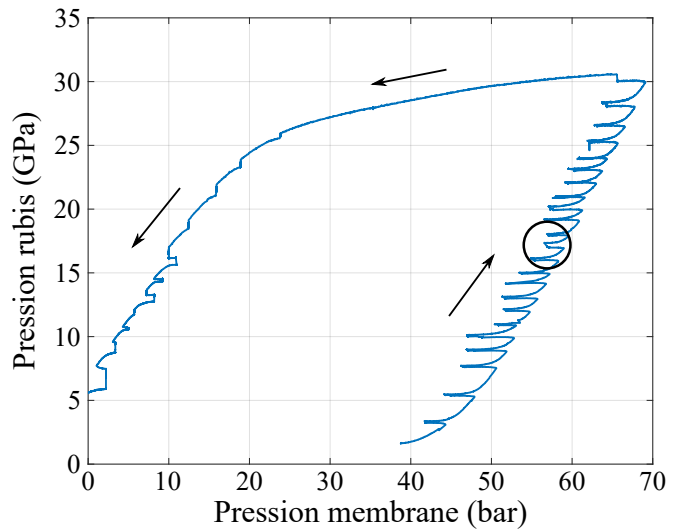
chapitre 1. La valeur de la pression dans la chambre est mesurée à l'aide de la luminescence émise par le rubis placé dans la chambre, dont le déplacement en fréquence avec la pression est connu (calibration proposée par [141] et corrigée par [142]). En pratique, une augmentation de quelques bars de la pression en hélium entraîne une augmentation de quelques GPa à l'intérieur de la chambre<sup>1</sup>.

Le processus d'augmentation de la pression se fait avec une forte inertie. Afin que la pression reste stable pour chaque mesure ODMR, il est nécessaire de suivre la technique du "sapin de Noël" : pour augmenter la pression cellule, nous commençons par augmenter la pression membrane de 1 ou 2 bar et suivons l'évolution de la pression cellule. Une fois qu'elle approche de la valeur ciblée, nous diminuons alors la pression membrane de 1, 2 voire 3 bar. Ceci permet à la cellule de se stabiliser beaucoup plus rapidement sans dépasser la pression ciblée. Le profil d'évolution de la pression cellule par rapport à la pression membrane durant cette expérience est présenté sur la figure 4.3.

1. Cette relation dépend cependant de la géométrie des enclumes utilisées, du diamètre des deux faces de chaque enclume, et du joint utilisé.

**FIGURE 4.3 : Évolution de la pression rubis en fonction de la pression membrane au cours de l'expérience.**

Au moment du chargement en pression de la cellule, il est nécessaire d'imposer une pression membrane initiale élevée, ici de l'ordre de 40 bar. On peut voir autour de 57 bar, soit 17 GPa dans la chambre (indiqué par un cercle), que lorsque la diminution de la pression membrane à chaque palier n'est pas suffisante, la pression rubis n'est pas stable et continue à monter même sans augmentation de la pression membrane. On observe une très forte hystérésis lorsqu'on cherche à redescendre la pression de la cellule à sa valeur initiale.



Nous avons ainsi augmenté la pression jusqu'à atteindre une valeur d'environ 30 GPa avant d'estimer que la transition était terminée, et de s'arrêter pour éviter de risquer la casse de l'enclume. En effet, plus on monte haut en pression, plus le risque de casse est important à la redescende, d'autant plus que la présence de la fente dans le joint fragilise l'ensemble de la cellule<sup>1</sup>.

L'augmentation de la pression dans la cellule entraîne un écrasement progressif irréversible du joint, qui rend la redescende en pression difficile. Comme montré sur la figure 4.3, il faut diminuer la pression membrane de façon drastique pour parvenir à diminuer la pression cellule. Lorsque la pression cellule finit par diminuer, l'ensemble de la chambre peut bouger d'une façon qui est difficile à prévoir. Nous avons pu prendre quelques points de mesures au cours de la descente mais de façon beaucoup moins contrôlée que pendant la montée en pression, de sorte que les données sont beaucoup plus difficiles à exploiter dans cette deuxième partie de l'expérience.

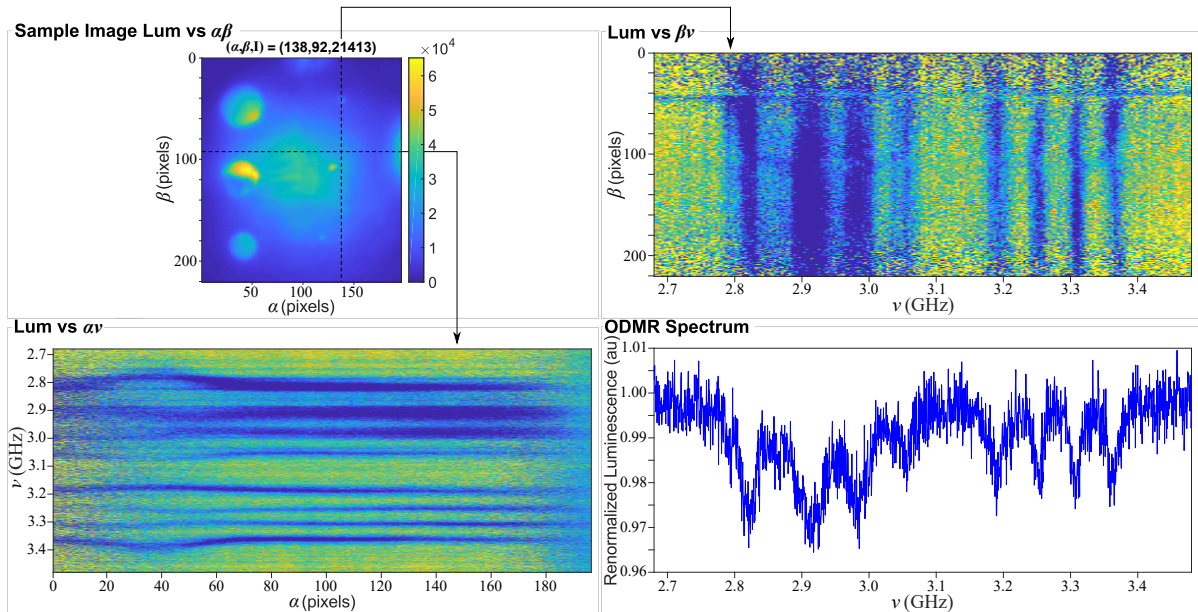
L'aimant permanent utilisé pour aimanter le fer est soigneusement aligné pour produire un champ magnétique externe aligné selon une direction ayant quatre valeurs de projection bien distinctes sur les quatre familles de centres NV. L'intensité du champ est choisie élevée afin de séparer nettement les huit pics du spectre ODMR, ainsi que pour être certain d'aimanter suffisamment le fer pour pouvoir détecter le champ additionnel créé localement par chaque échantillon de fer. Un exemple de spectre ODMR obtenu avec notre montage est présenté sur la

1. Une expérience similaire réalisée un mois plus tôt s'était soldée par un échec à 20 GPa, pression où tout le contenu de la chambre s'était vidé à travers la fente du joint métallique. Miraculeusement, les enclumes ne s'étaient pas cassées.

figure 4.4. Pour chaque valeur de la pression, on accumule plusieurs mesures ODMR successives pour moyennner le signal et améliorer le rapport contraste à bruit. Pour cette expérience, chaque acquisition dure ainsi environ 20 minutes.

#### 4.2.2 Présentation des données brutes

Pour chaque pression, on obtient un spectre ODMR en chaque pixel de l'image enregistrée par la caméra servant à la détection de la luminescence des centres NV. Ceci forme un cube de données  $(\alpha, \beta, \nu)$  :  $(\alpha, \beta, \gamma)$  est le repère du laboratoire, et  $\nu$  est l'axe des fréquences scannées durant l'acquisition ODMR. Le capteur de la caméra est dans le plan  $(\alpha, \beta)$  et  $\gamma$  est l'axe optique. Ce cube de données est difficile à représenter sur un support en deux dimensions. La figure 4.4 montre des coupes selon une valeur de  $\alpha$  donnée et une valeur de  $\beta$  donnée pour présenter l'évolution spatiale des spectres ODMR autour des billes de fer. Cette figure correspond aux données enregistrées pour une pression de 20,0 GPa.



**FIGURE 4.4 : Image tirée du logiciel utilisé pour acquérir les spectres ODMR en champ large.** En haut à gauche, image de la luminescence à une fréquence micro-onde donnée. En bas à droite, spectre ODMR obtenu au pixel choisi dans l'écran en haut à gauche. Les deux autres cadrans sont des projections de la luminescence en fonction de la fréquence micro-onde selon l'axe horizontal  $\alpha$  (en bas à gauche) ou l'axe vertical  $\beta$  (en haut à droite). Ces projections permettent de visualiser facilement les variations du champ magnétique. Ainsi, on peut voir sur le cadran en bas à gauche, autour de  $\alpha = 40$  pixels, que la bille écrasée centrale crée un champ magnétique qui engendre un déplacement des huit raies. De même, on observe un déplacement des raies sur le cadran en haut à droite autour de  $\beta = 110$  pixels, qui est la position de la bille centrale.

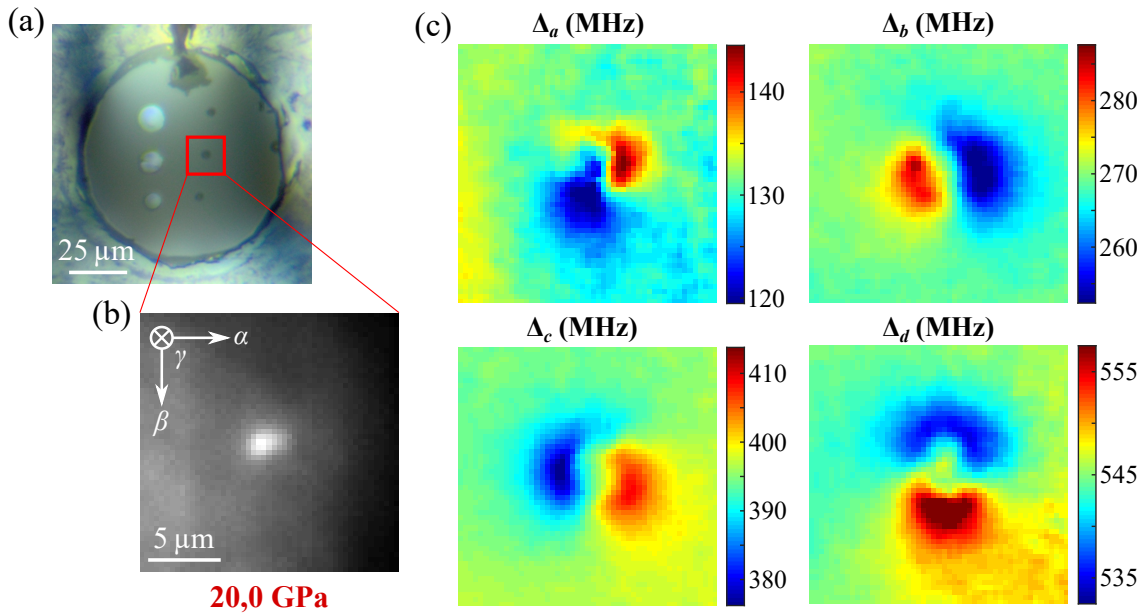
Décrivons maintenant le protocole de traitement des données en nous concentrant pour l'instant sur une zone limitée à un carré d'environ 20  $\mu\text{m}$  de côté centré sur la bille de fer qui est la plus au centre de la cellule (cf. figure 4.2-a). Afin de bien montrer les étapes successives du traitement, nous présenterons à chaque fois le résultat obtenu pour la même valeur de pression choisie à 20,0 GPa.

### 4.2.3 Détermination des positions en fréquence des résonances du spectre ODMR

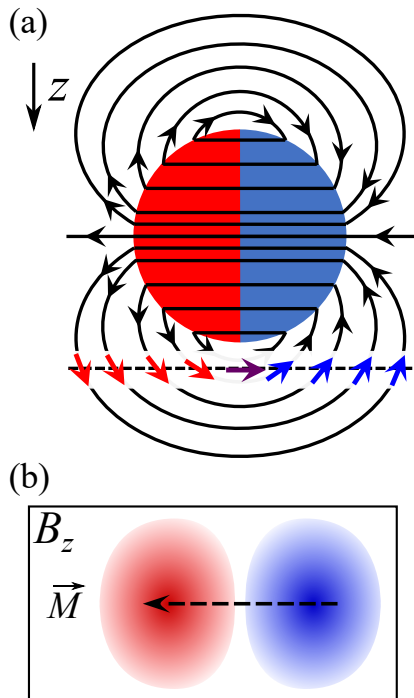
L'ajustement numérique des positions des huit pics de résonance présents sur chaque spectre ODMR permet de tracer les cartes des séparations en fréquence pour chaque couple de pics, qui correspondent à chaque famille de centres NV. Rappelons que l'on indice chaque couple de résonances par ordre croissant de séparation ODMR, c'est-à-dire que la séparation  $\Delta_a$  correspond au couple de résonances au centre du spectre ODMR, et ainsi de suite jusqu'à la séparation  $\Delta_d$  qui correspond au couple de résonances sur les bords du spectre ODMR. Les cartes de ces séparations, représentées figure 4.5, indiquent chacune la projection du champ magnétique sur un des axes des centres NV, à la correction près de la composante due aux contraintes non-hydrostatiques.

La structure en double lobe, l'un positif et l'autre négatif, se remarque immédiatement sur chacune des cartes. Cette forme correspond à la coupe par un plan du champ créé par un dipôle magnétique, qui est identique à celui créé par une bille uniformément aimantée (figure 4.6). On observe ainsi clairement les mesures simultanées des quatre projections du champ magnétique créé par la bille de fer à la surface de l'enclume, dans le plan qui contient les centres NV.

Un gradient spatial apparaît également sur certaines des cartes. À ce stade, ce gradient peut provenir soit de la composante magnétique, soit de la composante due aux contraintes non-hydrostatiques. L'étude complète nous montrera que c'est surtout le gradient du champ magnétique externe qui induit cet effet, ce qui est logique vu les ordres de grandeur des déplacements respectifs causés par le champ magnétique et les contraintes non-hydrostatiques. L'existence d'un gradient de champ magnétique n'est pas étonnante vu que le champ a été appliqué ici à l'aide d'un aimant permanent, et cet effet d'inhomogénéité pourrait par exemple être évité par l'utilisation de bobines de Helmholtz pour créer le champ magnétique externe (voir annexe B). Ce gradient rend indispensable d'interpoler spatialement le champ magnétique appliqué lorsqu'on le retire pour pouvoir extraire le champ magnétique créé uniquement par la bille de fer aimantée.

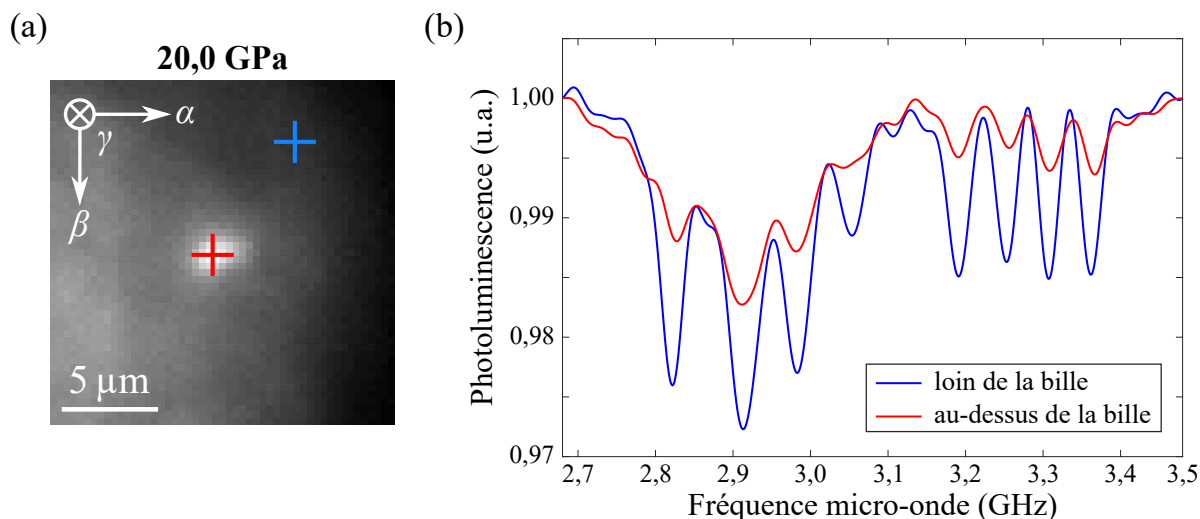


**FIGURE 4.5 :** (a) Échantillons de fer placés sur la tête de l'enclume. Photographie en lumière blanche prise à travers l'enclume, après avoir chargé la cellule en pression. La fente est considérablement plus fine mais son bourrage avec du sel suffit à empêcher qu'elle se referme totalement. (b) Luminescence des centres NV autour de la bille choisie pour la mesure. (c) Cartes correspondantes des séparations fréquentielles de chaque couple de pics du spectre ODMR. Ces cartes, ainsi que l'image (b), ont été enregistrées à une pression de 20,0 GPa. Les couples de résonance  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont indiqués dans l'ordre croissant de leur séparation en fréquence.



**FIGURE 4.6 :** (a) Représentation schématique des lignes du champ magnétique créé par une sphère uniformément aimantée. La couche de centres NV intercepte le champ magnétique créé par la bille sur un plan. (b) Coupe plane de la projection selon  $z$  du champ magnétique créé par une sphère uniformément aimantée. La structure en forme de double lobe obtenue dans les mesures expérimentales est caractéristique de l'orientation du dipôle magnétique.

Le troisième élément constaté expérimentalement est plus particulièrement visible sur la famille  $a$  : les lobes  $y$  sont mal formés, avec de fortes irrégularités près du centre de l'image. Les causes sont multiples : tout d'abord, le champ magnétique appliqué, additionné au champ magnétique créé par la bille, sort du cas du régime des champs faibles décrit dans le chapitre 2. C'est pour cette raison que les irrégularités sont plus visibles sur la famille  $a$ , qui est la moins alignée avec le champ appliqué et donc celle où la contribution hors-axe est la plus importante. Ce désalignement induit un mélange des états propres du centre NV [107] et la séparation entre les fréquences de résonance cesse d'être proportionnelle à la projection du champ magnétique sur l'axe du centre NV. De plus, le contraste ODMR diminue, ce qui rend l'ajustement numérique plus difficile et entraîne donc une diminution de sa précision. La reconstruction du champ magnétique à partir des simples positions des pics de résonance perd ainsi en précision. En plus de cet effet, le champ micro-onde utilisé pour exciter la résonance de spin des centres NV induit des courants dans la bille de fer qui écrantent ce même champ, de façon similaire à l'écrantage causé par le joint (cf. chapitre 3, et voir l'annexe E). Le contraste ODMR est donc d'autant plus faible dans la zone très proche de la bille, comme représenté sur la figure 4.7. Comme nous le verrons dans la suite, afin de garantir l'exactitude des données utilisées pour remonter à la valeur de l'aimantation du fer, nous appliquerons un masque sur la zone centrale au niveau de la bille qui a été choisie.



**FIGURE 4.7 :** (a) Luminescence des centres NV à 20,0 GPa autour de la bille d'intérêt. (b) Spectres ODMR au-dessus de la bille et loin de la bille. Les positions correspondant à chaque spectre sont indiquées par les croix bleue et rouge sur la figure (a). La diminution du contraste ODMR au-dessus de la bille apparaît nettement.



#### 4.2.4 Extraction de la composante uniquement due au champ magnétique créé par la bille de fer

Le chapitre 3 a décrit le processus utilisé pour extraire la composante due uniquement au champ magnétique d'intérêt, en l'isolant à la fois de la composante due aux contraintes non-hydrostatiques et de la composante due au champ magnétique appliqué. Détaillons le processus d'extraction pour la composante  $\Delta_a$ . Pour rappel, redonnons ici le système d'équations 3.6 clé appliqué à la composante  $a$  :

$$\begin{cases} \Delta_{0,a}(P) = 2\sqrt{(\delta\mathcal{M}_a(P))^2 + \left(\frac{g\mu_B}{h}\right)^2 (B_{0,a})^2} \\ \Delta_a(P) = 2\sqrt{(\delta\mathcal{M}_a(P))^2 + \left(\frac{g\mu_B}{h}\right)^2 (B_{0,a} + B_{\text{ech},a}(P))^2} \end{cases}$$

Dans chaque coin de l'image, on est suffisamment loin de la bille pour négliger le champ magnétique qu'elle crée donc le seul champ magnétique est  $B_{0,a}$ . On peut alors tracer l'évolution de la séparation fréquentielle  $\Delta_{0,a}(P)^2$  en fonction de la pression. Cette procédure conduit à des courbes similaires à celle présentée sur la figure 4.8-b. Un ajustement de ces courbes permet d'extraire la valeur de  $B_{0,a}$  et  $\delta\mathcal{M}_a(P)$  dans chacun des coins : la valeur  $B_{0,a}$  est obtenue en utilisant la valeur de  $\Delta_{0,a}(P=0)^2$ , et on peut ensuite retirer cette contribution pour obtenir le reste, c'est-à-dire  $\delta\mathcal{M}_a(P)$ . Ces résultats peuvent ensuite être interpolés pour estimer leurs valeurs sur toute la zone d'étude (figures 4.8-c et 4.8-d). Après soustraction de ces composantes de la carte de séparation  $\Delta_a$  originelle, le facteur de proportionnalité  $g\mu_B/h$  est appliqué pour obtenir finalement la carte du champ magnétique créé uniquement par la bille de fer (figure 4.8-e), projeté sur l'axe de la famille  $a$ . Remarquons ici que l'on a choisi de se placer dans l'approximation des faibles champs magnétiques transverses, pour laquelle la séparation causée par l'effet Zeeman évolue linéairement avec le champ magnétique. Afin de justifier cette approximation, nous avons réalisé une estimation de l'erreur relative par rapport à une résolution numérique complète du Hamiltonien du centre NV, dans le cas d'un champ magnétique extérieur  $\|\vec{B}_0\| \approx 11$  mT. Comme on peut le voir sur la figure 4.9, cette erreur relative augmente lorsque la séparation ODMR entre deux pics est plus faible, c'est-à-dire pour des valeurs de champ magnétique transverse plus élevées. Sur cette figure sont indiquées les valeurs de séparation ODMR mesurées pour les quatre familles de centres NV, dans une zone loin de la bille de fer et pour une pression de 1,6 GPa : ces conditions sont celles où la séparation est majoritairement causée par le champ magnétique appliqué  $\vec{B}_0$ . On constate ainsi que l'erreur maximale est seulement 5 % pour la famille la moins alignée avec le champ magnétique  $\vec{B}_0$ , et diminue à moins de 1 % pour les trois autres orientations de centres NV.

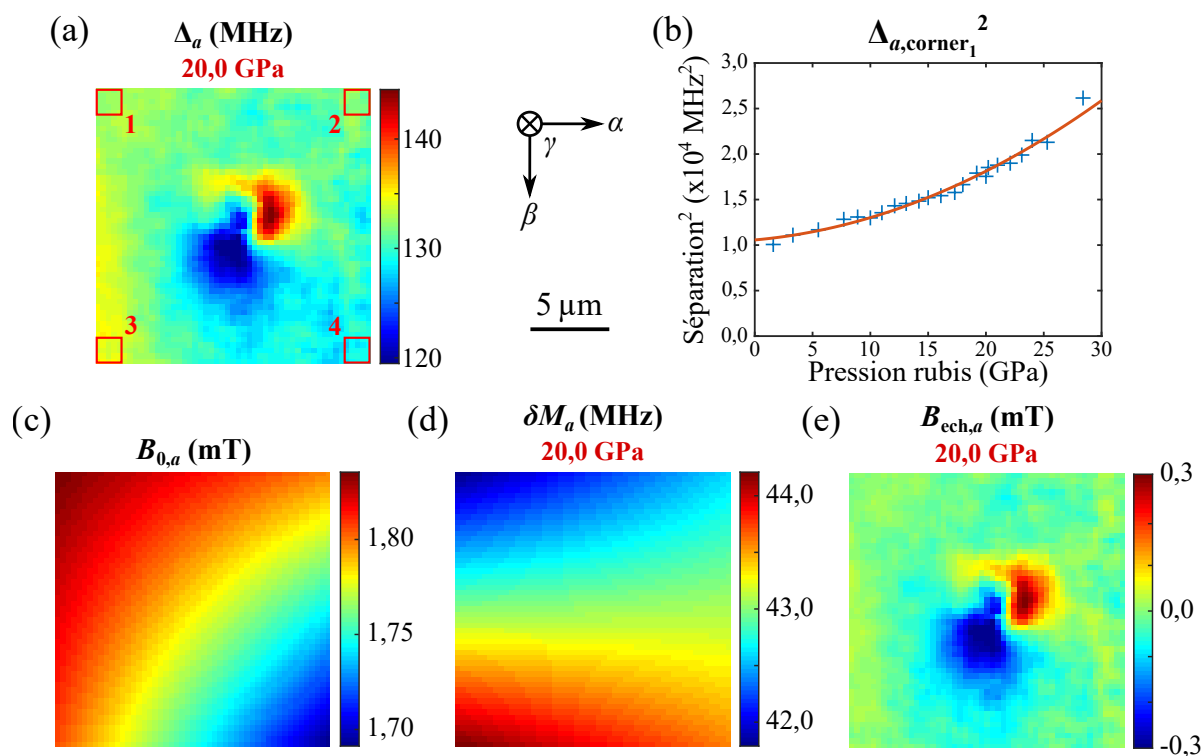
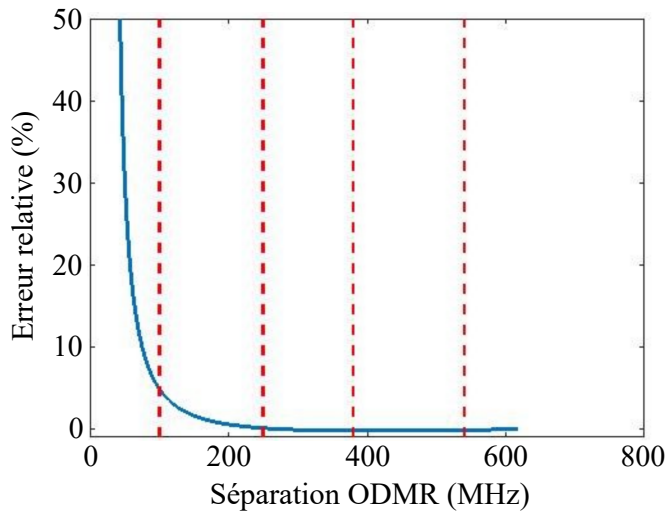


FIGURE 4.8 : (a) Carte de la séparation en fréquence entre les deux pics  $a$  du spectre ODMR enregistré pour une pression de 20,0 GPa. Les coins servant à l'interpolation spatiale sont numérotés de 1 à 4. (b) Évolution du carré de la séparation en fréquence de la famille  $a$  dans le coin 1 en fonction de la pression. Un ajustement numérique parabolique est effectué sur les données de l'expérience. (c) Distribution spatiale de la projection sur la famille  $a$  du champ magnétique appliqué. Résultat obtenu après répétition de l'ajustement (b) dans chacun des coins et interpolation. (d) Distribution spatiale de la contrainte non-hydrostatique ressentie par la famille  $a$  à 20,0 GPa. Résultat obtenu après répétition de l'ajustement (b) dans chacun des coins et interpolation. (e) Carte du champ magnétique créé uniquement par la bille à 20,0 GPa, projeté sur l'axe de la famille  $a$  des centres NV.

On peut ensuite répéter ce processus pour les quatre familles, puis effectuer le changement de signe pour les familles  $b$  et  $c$  (cf. chapitre 2). Cette procédure conduit aux cartes du champ magnétique projeté sur chaque famille  $B_{\text{ech},a}$ ,  $B_{\text{ech},b}$ ,  $B_{\text{ech},c}$  et  $B_{\text{ech},d}$  (figure 4.11-a).



**FIGURE 4.9** : Estimation de l'erreur relative introduite par l'approximation des champs faibles. L'erreur est calculée pour un champ magnétique  $B_0 \approx 11$  mT. Les lignes verticales rouges indiquent les valeurs typiques des séparations ODMR correspondant à chacune des quatre orientations de centres NV, à une pression de 1,6 GPa.

#### 4.2.5 Reconstruction vectorielle du champ magnétique et identification du repère utilisé pour cette reconstruction

L'utilisation de l'équation 2.9 du chapitre 2 permet ensuite de passer de ces quatre projections sur les axes des familles de centres NV aux trois projections dans le repère arbitraire  $(1, 2, 3)$  aligné sur la maille du diamant. Cependant, nous devons maintenant identifier la combinaison correcte de ces axes pour reconstruire le champ magnétique créé par la sphère dans un repère qui est lié au laboratoire. Une difficulté supplémentaire se présente : la géométrie circulaire de l'enclume ne permet pas d'identifier aisément l'orientation de sa maille cristalline, au contraire d'un diamant parallélépipédique dont les faces ont été taillées le long des axes cristallins comme celui utilisé dans le chapitre 2.

Si nécessaire, cette orientation pourrait être déterminée de façon indépendante en faisant par exemple des mesures du spectre Raman du diamant avec contrôle de la polarisation. En l'absence de cette information, la rotation de l'enclume doit être ajoutée aux paramètres d'orientation à déterminer pour effectuer la reconstruction du champ magnétique. Ceci signifie que connaître l'orientation du champ magnétique appliqué ne nous suffit pas ici pour identifier la combinaison correcte des axes  $1$ ,  $2$  et  $3$ . Pour cela, nous allons nous aider d'une modélisation du champ créé par l'échantillon étudié, qui sera décrite plus en détail dans la suite. Cette modélisation part de l'hypothèse que la bille de fer est uniformément aimantée et que son aimantation  $\vec{M}$  est alignée avec la direction du champ magnétique qui est appliqué à l'endroit de la bille. Cette hypothèse se vérifie bien a posteriori lorsque l'on compare l'orientation finale de l'aimantation ajustée sur les données expérimentales à celle du champ magnétique appliqué.

Récapitulons maintenant toutes les variables et repères mis en jeu, représentés sur la figure 4.10 :

- $(1,2,3)$  : repère orthonormé arbitraire lié à l'orientation de la maille cristalline. C'est dans ce repère qu'est reconstruit le champ magnétique à partir des mesures des quatre projections  $B_a$ ,  $B_b$ ,  $B_c$  et  $B_d$ . Remarquons que ce repère n'est pas nécessairement direct.
- $(\alpha,\beta,\gamma)$  : repère du laboratoire, et donc de l'orientation de la caméra.  $\gamma$  est orienté le long de l'axe optique,  $\beta$  est la verticale du laboratoire et  $\alpha$  complète le repère direct. Le plan  $(\alpha,\beta)$  est le plan de la tête de l'enclume sur laquelle les échantillons de fer ont été déposés.
- $(x,y,z)$  : repère direct défini par la maille cristalline du diamant. Il est lié au repère du laboratoire par une rotation d'un angle  $\epsilon$  autour de l'axe optique  $\gamma$ .
- $\epsilon$  : angle de rotation autour de l'axe optique  $\gamma$  de l'enclume, qui correspond ainsi à l'angle de  $(\alpha,\beta,\gamma)$  vers  $(x,y,z)$ .
- $\theta$  : angle polaire définissant l'orientation de l'aimantation  $\vec{M}$  de la bille de fer, ou encore l'orientation du champ magnétique qui est appliqué au niveau de la bille. C'est donc l'angle entre l'axe optique  $z$  et le vecteur  $\vec{B}_0$ .
- $\phi$  : angle azimutal définissant l'orientation de l'aimantation  $\vec{M}$  de la bille de fer, ou encore l'orientation du champ magnétique appliqué au niveau de la bille. C'est donc l'angle entre l'axe  $x$  et la projection de  $\vec{B}_0$  dans le plan  $(x,y)$ .

Détaillons maintenant les étapes successives qui sont utilisées pour aboutir à la reconstruction des composantes vectorielles du champ magnétique dans le repère  $(\alpha,\beta,\gamma)$  lié au laboratoire.

**Obtention des projections sur  $(1,2,3)$ .** Après avoir changé le signe de  $B_b$  et  $B_c$ , c'est-à-dire celui de  $B_{\text{ech},b,c}$  et de  $B_{0,b,c}$ , on obtient les projections  $B_{\text{ech},a,b,c,d}$  (figure 4.11-a). La formule de reconstruction du chapitre 2 permet ensuite de déterminer  $B_{\text{ech},1}$ ,  $B_{\text{ech},2}$  et  $B_{\text{ech},3}$  (figure 4.11-b).

**Attribution de l'axe  $z$ .** L'observation de l'orientation et du positionnement de l'aimant permanent nous permettent de déterminer qualitativement que le champ magnétique est appliqué majoritairement selon l'axe optique  $z$ , et que la composante  $B_{0,z}$  est positive. Dans notre cas, on peut donc directement assigner  $-B_2$  à  $B_z$  puisque l'un des trois axes  $1$ ,  $2$  ou  $3$  est parallèle à l'axe  $z$ , que  $B_{0,2}$  est la composante la plus intense, et qu'elle est négative (figure 4.11-c).

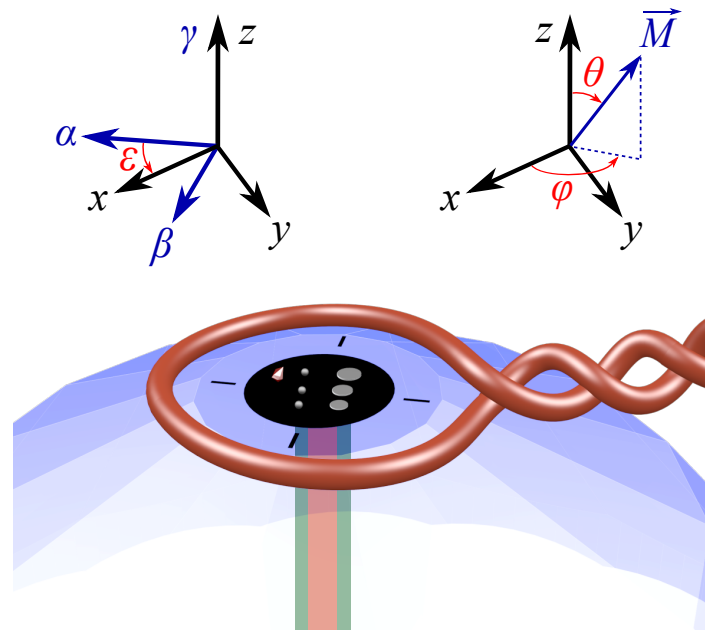


FIGURE 4.10 : Définitions des repères et angles utilisés pour la reconstruction des composantes vectorielles du champ magnétique. Se référer au texte pour le détail de chacune des variables présentées ici.

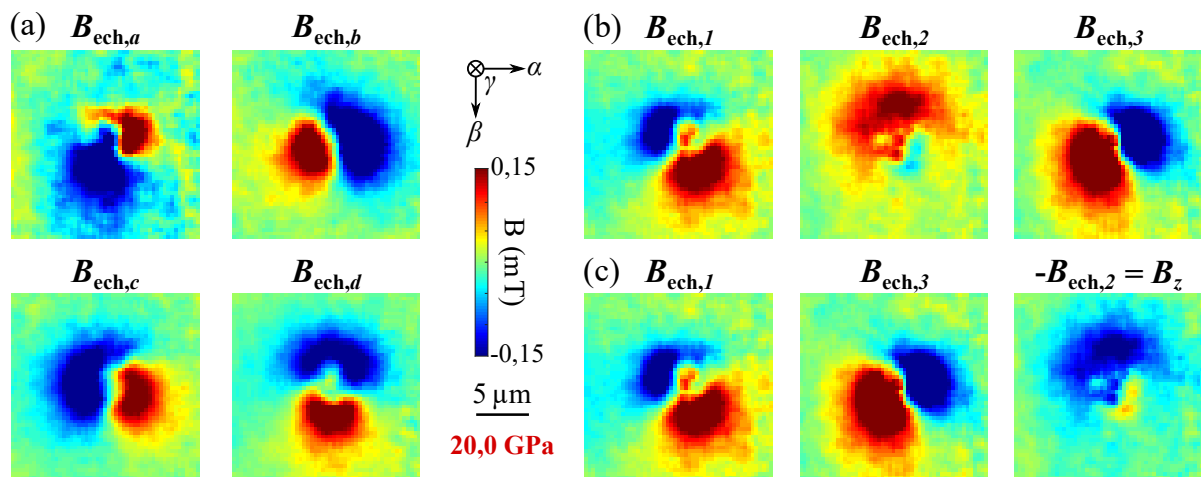


FIGURE 4.11 : (a) Cartes des projections du champ magnétique créé par la bille sur chaque famille de centres NV. L'ensemble des cartes présentées sur cette figure correspond aux données prises à 20,0 GPa. (b) Cartes des projections du champ magnétique créé par la bille sur les trois axes 1, 2 et 3 alignés sur la maille cristalline de l'enclume de diamant. (c) Cartes obtenues après identification de l'axe z.

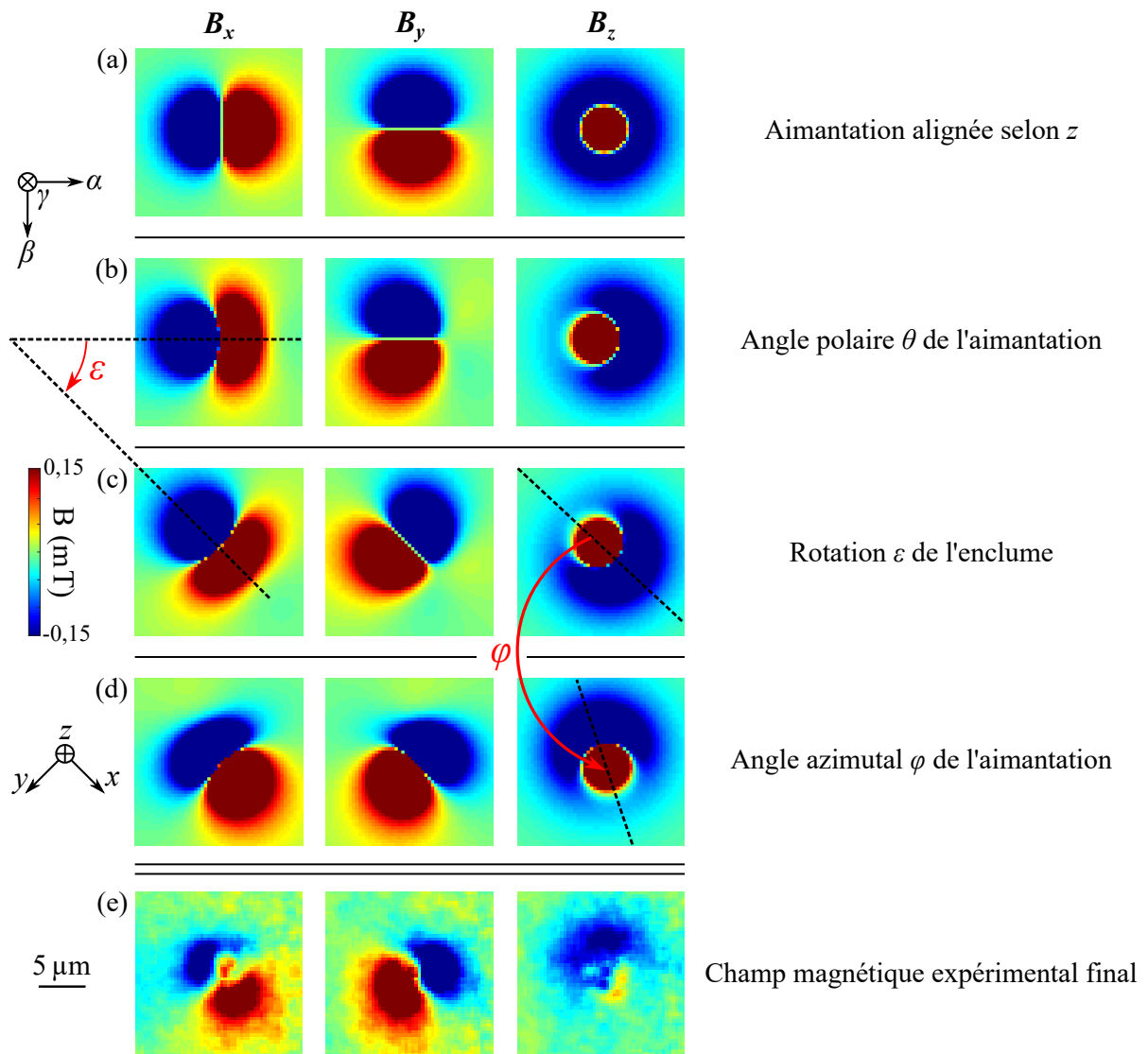
**Angle polaire  $\theta$ .** L'angle polaire  $\theta$  de l'orientation du champ magnétique appliqué peut maintenant être calculé en utilisant sa définition :  $B_z = B_0 \cos \theta$ , avec  $B_0 = \sqrt{B_{0,1}^2 + B_{0,2}^2 + B_{0,3}^2}$ . On obtient  $\theta = 25 \pm 5^\circ$ . L'incertitude est déterminée en comparant les valeurs obtenues avec les différents points de pression, et en définissant l'erreur comme étant le triple de l'écart-type de la distribution de ces valeurs. Le champ magnétique modélisé créé par une sphère uniformément aimantée selon l'axe  $z$  avec une valeur d'aimantation arbitraire est représenté sur la figure 4.12-a. Le champ théorique obtenu après rotation de la direction de l'aimantation de l'angle  $\theta$  par rapport à l'axe  $z$  est représenté sur la figure 4.12-b.

**Rotation de l'enclume  $\epsilon$ .** Par convention, on choisit de restreindre  $\epsilon$  à l'intervalle  $[0^\circ; 90^\circ]$ . Puisque la combinaison correcte des axes  $1$ ,  $2$  et  $3$  est inconnue, les autres intervalles de valeurs de rotation sont redondants à une interversion de ces axes près. Pour trouver la valeur de l'angle  $\epsilon$ , le champ modélisé est tourné autour de  $z$  jusqu'à aligner l'orientation des lobes avec ceux du champ expérimental (figure 4.12-c). On obtient ainsi une valeur  $\epsilon = 45 \pm 5^\circ$  de la rotation du repère  $(x,y,z)$  par rapport au repère du laboratoire  $(\alpha,\beta,\gamma)$ . L'incertitude est là aussi déterminée en utilisant les différents points de pression.

**Angle azimutal  $\phi$ .** Bien que l'angle  $\phi$  modifie l'ensemble des composantes du champ magnétique, son impact principal est sur la composante  $B_z$ . Sa valeur peut donc être ajustée en alignant les champs  $B_z$  modélisés et expérimentaux (figure 4.12-d). L'incertitude est déterminée de la même façon que précédemment.

**Identification de la combinaison correcte des axes  $1$ ,  $2$  et  $3$ .** À ce stade, il est maintenant possible d'identifier quelle composante du champ expérimental correspond à quelle composante du champ modélisé, ainsi que le changement de signe à appliquer. Dans notre cas, on constate donc que  $1 = x$ ,  $3 = y$  et  $-2 = z$  : il n'y a pas de transformation supplémentaire à appliquer pour obtenir le champ magnétique expérimental reconstruit dans le repère  $(x,y,z)$  (figure 4.12-e).

Afin de ne pas rééchantillonner spatialement les données expérimentales qui ont été acquises dans le plan  $(\alpha,\beta)$ , on continue de tracer les cartes du champ magnétique dans le repère  $(\alpha,\beta,\gamma)$  plutôt que dans le repère  $(x,y,z)$  lié à la maille du diamant, dans lequel sont reconstruites les composantes vectorielles du champ magnétique.



**FIGURE 4.12 :** Étapes successives utilisées pour identifier les variables angulaires du modèle. Chacune de ses étapes est détaillée dans le texte.

##### 4.2.6 Application d'un masque pour sélectionner les informations fiables

Comme expliqué précédemment, nous avons choisi d'appliquer un masque dans la région proche de la bille de fer pour garantir l'exactitude du champ magnétique reconstruit à partir des spectres ODMR. Nous avons fait le choix de déterminer les zones masquées en nous basant sur la valeur du contraste ODMR. Pour chaque pixel de l'image, le contraste ODMR moyen est calculé sur les huit pics du spectre, ce qui permet de tracer la carte du contraste moyen (figure 4.13-a). Pour chaque point de pression, une valeur de contraste seuil est fixée à 90% de la moyenne sur toute l'image du contraste ODMR moyen pour chaque pixel. Tous les pixels ayant un contraste moyen inférieur à cette valeur seuil sont considérés comme non-fiables et sont "cachés" par le masque (figure 4.13-b). Ce seuil à 90% est choisi de façon très prudente pour être certain de ne pas introduire de biais, tout en laissant néanmoins suffisamment d'information pour pouvoir effectuer un ajustement fiable avec le modèle utilisé pour calculer le champ magnétique créé par la bille aimantée.

Comme on peut le voir sur cette figure, la diminution du contraste ODMR causée par la bille apparaît nettement. La zone de contraste faible se réduit progressivement quand la pression augmente, ce qui traduit la perte d'aimantation du fer lorsqu'il passe de la phase  $\alpha$  à la phase  $\epsilon$ . D'autre part, le contraste ODMR dans les zones éloignées de la bille diminue légèrement au début de l'expérience puis violemment sur les quelques derniers points de pression, et reste faible même lorsqu'on diminue ensuite la pression. Ceci suggère que le contraste ODMR n'est pas lié directement à la valeur de la pression en soit : on peut donc supposer qu'une déformation de la fente du joint est ici la cause principale de la diminution de contraste observée. Dans tous les cas, le contraste minimum observé ne dépasse pas 1% par pic, ce qui est largement suffisant pour trouver la position des pics de résonance si le bruit n'est pas trop important.



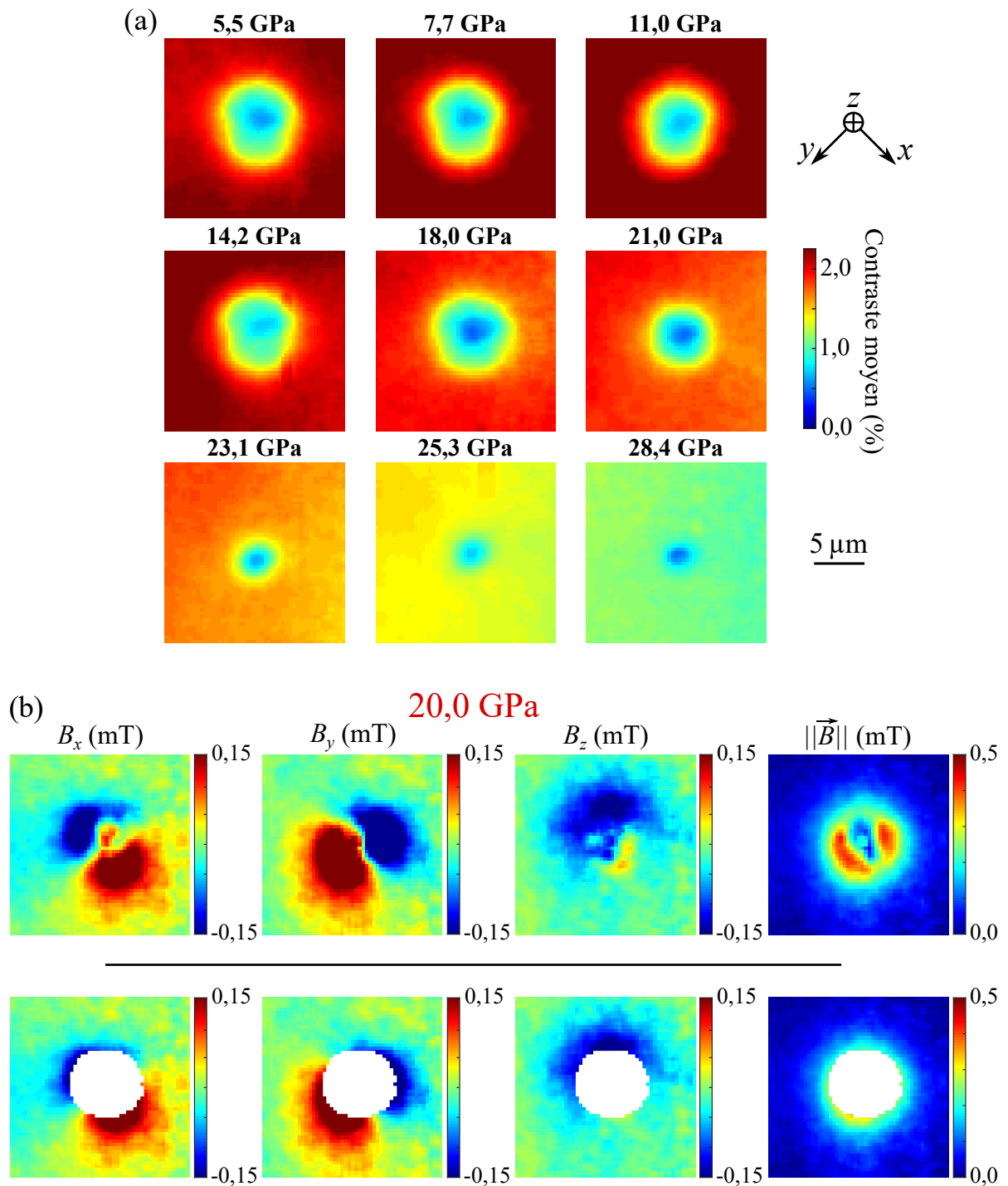


FIGURE 4.13 : (a) Cartes du contraste moyen des pics du spectre ODMR pour différentes valeurs de la pression. (b) Cartes du champ magnétique à 20,0 GPa, avec et sans masque. Le critère de seuil du masque est choisi de façon à garantir la fiabilité de la reconstruction du champ magnétique et de sa modélisation.

## 4.2.7 Observation qualitative de la transition de phase du fer

La figure 4.14 présente l'évolution de la norme du champ magnétique créé par la bille de fer, reconstruit à chaque pression, et incluant le masque appliqué sur les données. De façon qualitative, le champ magnétique créé par l'aimantation de la bille de fer disparaît progressivement, puis réapparaît lors de la redescente en pression.

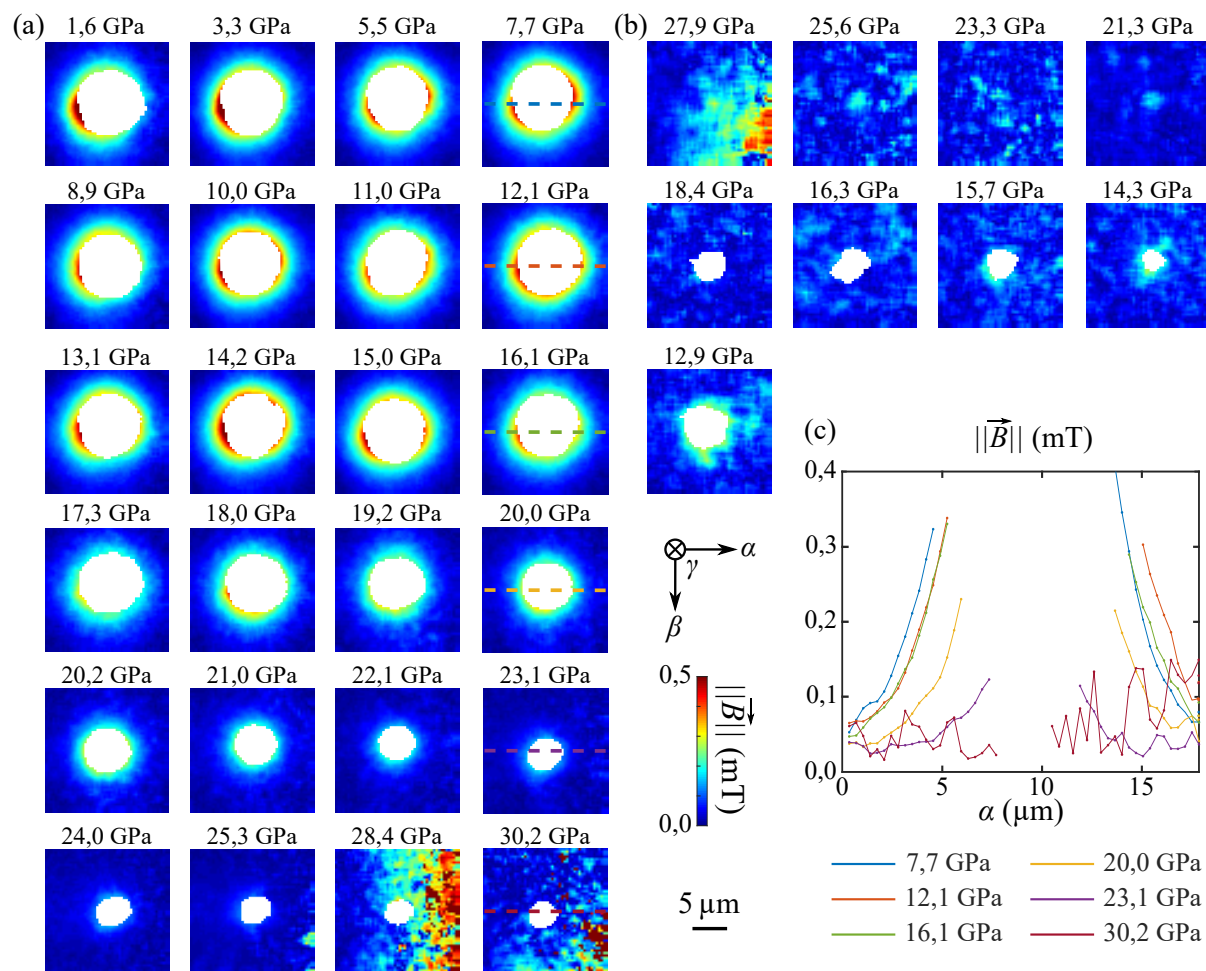


FIGURE 4.14 : (a) Norme du champ magnétique créé par la bille à différentes pressions, lors de l'augmentation de la pression. (b) Norme du champ magnétique créé par la bille à différentes pressions, lors de la diminution de la pression. (c) Coupes de la norme du champ magnétique en fonction de  $\alpha$  pour différentes pressions.

## 4.2.8 Modélisation et obtention de la valeur de l'aimantation de la bille de fer à chaque valeur de pression

Afin de déterminer la valeur de l'aimantation de la bille de fer à chaque pression, nous utilisons le modèle d'une bille de fer sphérique uniformément aimantée. Le champ magnétique créé par une bille de fer sphérique de rayon  $a$ , uniformément aimantée avec une aimantation

volumique  $\vec{M} = M \cdot z_{\text{sph}}^{\vec{}}$ , a une expression analytique pour tout point R en-dehors de la sphère, repéré par ses coordonnées sphériques  $(r_{\text{sph}}, \theta_{\text{sph}}, \phi_{\text{sph}})$  comme représenté sur la figure 4.15 :

$$\begin{cases} B_{r,\text{sph}} = \frac{2\mu_0 M}{3} \left(\frac{a}{r_{\text{sph}}}\right)^3 \cos \theta_{\text{sph}}, \\ B_{\theta,\text{sph}} = \frac{\mu_0 M}{3} \left(\frac{a}{r_{\text{sph}}}\right)^3 \sin \theta_{\text{sph}}, \\ B_{\phi,\text{sph}} = 0. \end{cases} \quad (4.1)$$

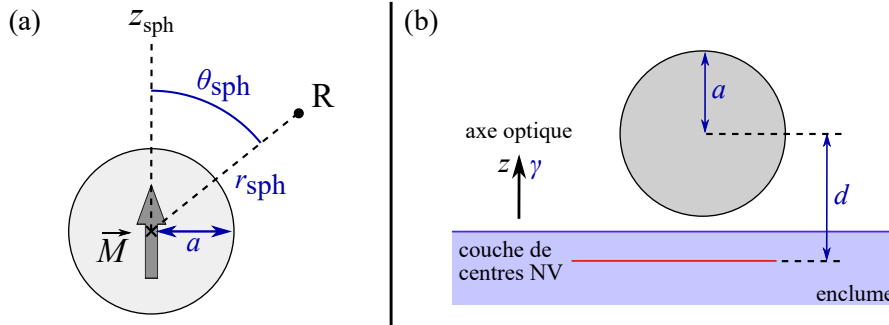


FIGURE 4.15 : (a) Définition des variables utilisées dans le modèle de la sphère uniformément aimantée. (b) Représentation de la bille par rapport à la couche de centres NV.

Dans cette expression, le paramètre  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$  est la perméabilité magnétique du vide. Afin de modéliser les données expérimentales, nous avons fait l'hypothèse que la sphère est uniformément aimantée dans la direction du champ magnétique appliqué au niveau de la sphère. L'axe  $z_{\text{sph}}$  est donc défini par les angles  $\theta$  et  $\phi$ . Après un changement de base, nous sommes donc en mesure de calculer le champ magnétique créé par la sphère aimantée au niveau du plan contenant les centres NV. Il nous reste encore deux paramètres à fixer, représentés sur la figure 4.15 :

**Rayon de la sphère  $a$ .** Le rayon  $a$  de la sphère est mesuré directement à l'aide d'un microscope optique. On obtient  $a = 2,2 \pm 0,3 \text{ } \mu\text{m}$ . Puisque la bille de fer est placée dans la chambre de la DAC contenant le milieu transmetteur de pression, les contraintes non-hydrostatiques qu'elle subit sont négligeables. Nous faisons donc l'hypothèse raisonnable que la bille ne se déforme pas lors de la montée en pression et qu'elle conserve sa forme sphérique tout au long de l'expérience. De plus, la légère compression de la bille avec la pression entraîne une diminution de la valeur du paramètre  $a$  mais cette diminution est plus faible que l'incertitude donnée par la mesure optique de  $a$ . Nous pouvons donc garder la valeur de  $a$  constante avec la pression.

**Distance  $d$  entre le centre de la bille et le plan des centres NV.** Initialement, la bille est placée en contact avec l'enclume de diamant implantée. Afin de prendre en compte une variation possible du paramètre  $d$  durant le chargement en gaz de la cellule, nous estimons que la distance entre le bord de la bille et le plan contenant les centres NV est  $50 \pm 50$  nm. Cependant, dans le calcul du champ magnétique créé par la sphère, le paramètre pertinent est la distance entre notre point de mesure et le centre de la sphère. L'incertitude sur la distance entre bord de la bille et plan des NV est alors noyée dans l'incertitude sur la valeur du paramètre  $a$ , et on peut ainsi prendre  $d = a$  dans la modélisation.

Le tableau 4.1 résume les valeurs de tous les paramètres utilisés :

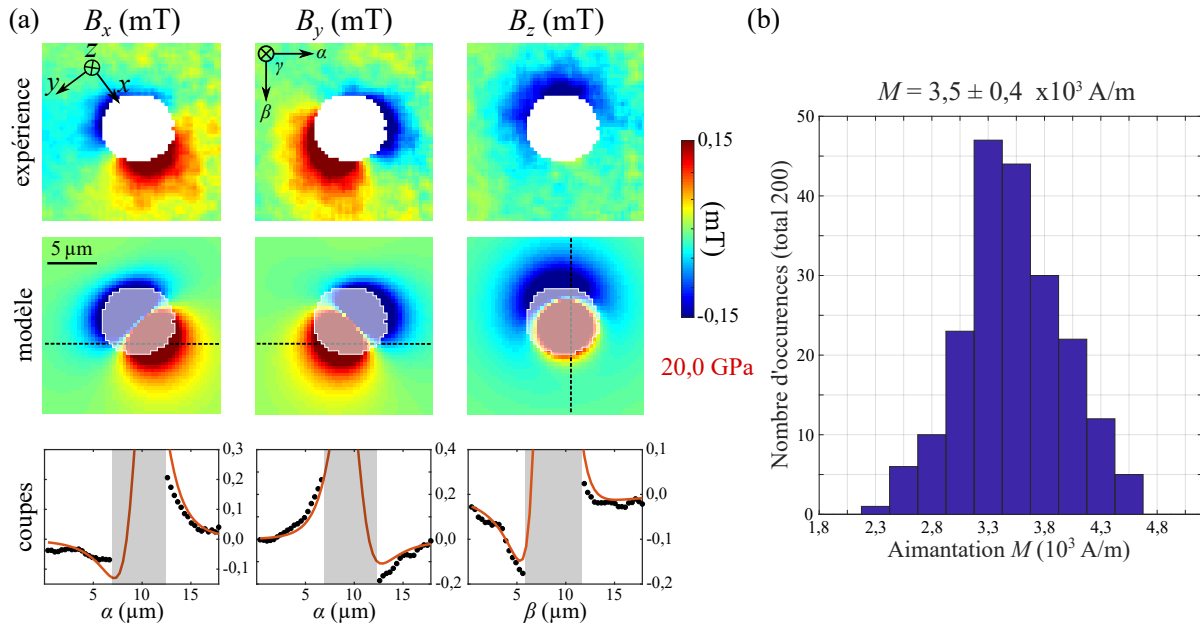
$d$	$a$	$\epsilon$	$\theta$	$\phi$
$a$	$2,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$	$45 \pm 5^\circ$	$25 \pm 5^\circ$	$150 \pm 10^\circ$

**Tableau 4.1 :** Valeurs des paramètres utilisés pour modéliser l'aimantation de la bille de fer de forme sphérique et supposée uniformément aimantée par le champ magnétique appliqué à la cellule.

Il reste donc un seul paramètre variable pour ajuster le modèle aux données expérimentales : c'est l'aimantation volumique  $M$ . La valeur de  $M$  à chaque pression est obtenue par une méthode d'ajustement par moindres carrés. Le champ magnétique est d'abord simulé pour de multiples valeurs d'aimantation, puis pour chacune de ces valeurs d'aimantation nous calculons le carré de la différence point à point entre la matrice du champ expérimental et la matrice du champ modélisé, pour chacune des composantes  $B_x$ ,  $B_y$  et  $B_z$ . Ces différences sont ensuite sommées, et la valeur de  $M$  optimale est obtenue en minimisant cette somme.

Pour obtenir une estimation de l'incertitude sur la valeur ainsi obtenue de l'aimantation de la bille, un tirage aléatoire des paramètres du modèle est effectué dans leurs intervalles d'incertitudes respectifs, en utilisant des distributions gaussiennes autour de leur valeur centrale. La valeur optimale de  $M$  correspondant à chacun de ces jeux de paramètres peut ainsi être calculée, ce qui permet d'obtenir une distribution des valeurs de  $M$ . L'intervalle d'incertitude sur la valeur de  $M$  est ensuite centré sur la valeur moyenne, les bornes étant définies par le triple de l'écart-type de la distribution. Typiquement, l'incertitude que nous obtenons en appliquant ce traitement de données correspond à environ 10 % de la valeur de l'aimantation.

Une comparaison entre les données expérimentales et le modèle est donnée figure 4.16, sur laquelle la distribution associée des valeurs de  $M$  est également représentée. Remarquons que pour chaque point de pression, l'accord est meilleur lorsque tous les paramètres sont laissés libres. En imposant une valeur de chaque paramètre du modèle qui soit commune à tous les points de pression, la fiabilité du résultat final augmente.



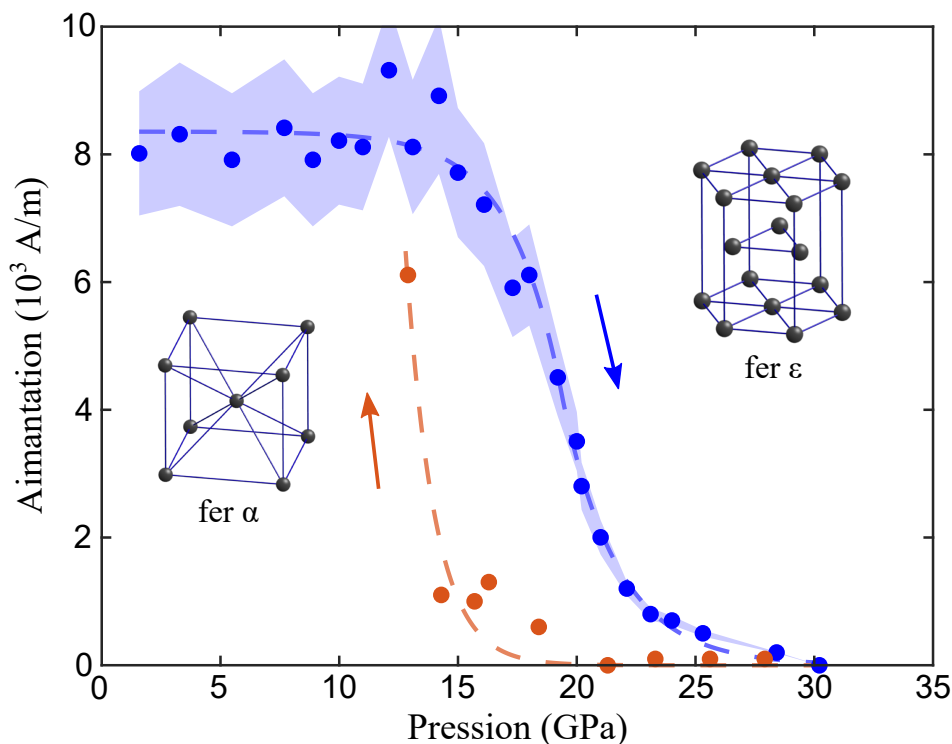
**FIGURE 4.16 : (a) Champ magnétique créé par la sphère : comparaison entre modèle et expérience.** Les coupes du bas de la figure sont prises le long des lignes représentées en pointillés sur les cartes du modèle. La partie masquée est affichée en grisée. **(b) Dispersion des valeurs de  $M$  obtenues lorsqu'on effectue 200 tirages des paramètres initiaux de l'ajustement au modèle.** On obtient ainsi une valeur moyenne de l'aimantation du dipôle magnétique et une incertitude sur cette valeur.

L'application de ce processus de modélisation à chaque valeur de pression permet de tracer la courbe complète de la variation de l'aimantation volumique du fer avec la pression (figure 4.17). Remarquons que nous avons choisi de ne pas appliquer de masque pour les premiers points lors de la redescente en pression, afin de ne pas occulter complètement un quelconque champ magnétique rémanent et de pouvoir obtenir une éventuelle valeur d'aimantation non-nulle.

Comme montré par la figure 4.17, la transition de phase magnétique commence à 15 GPa et se termine à 30 GPa, point où nous ne pouvons plus mesurer un champ magnétique qui serait créé par la bille de fer. Remarquons ici que l'observation de propriétés magnétiques à des pressions aussi élevées est très intéressante : l'étude de la transition structurale du fer réalisée par A. Dewaele *et al* [143] montre par exemple qu'il ne reste que du fer  $\epsilon$  à partir de 18 GPa. Nous reviendrons sur ce sujet plus en détail dans la partie suivante 4.3.

La sensibilité de cette mesure de l'aimantation du fer est limitée principalement par deux paramètres :

- La distance entre la bille de fer et la couche des centres NV : plus la bille est proche, plus le champ magnétique qu'elle crée au niveau des centres NV est intense.



**FIGURE 4.17 :** Évolution de l’aimantation volumique de la bille de fer en fonction de la pression. Les points en bleu correspondent à la montée en pression tandis que les points en rouge correspondent à la descente. Les lignes en pointillés sont de simples guides. La partie ombrée en bleu représente l’incertitude sur l’aimantation lors de la montée en pression.

- La capacité à détecter de faibles déplacements des pics ODMR : plus le champ magnétique créé par la bille est faible, plus les déplacements des pics sont faibles.

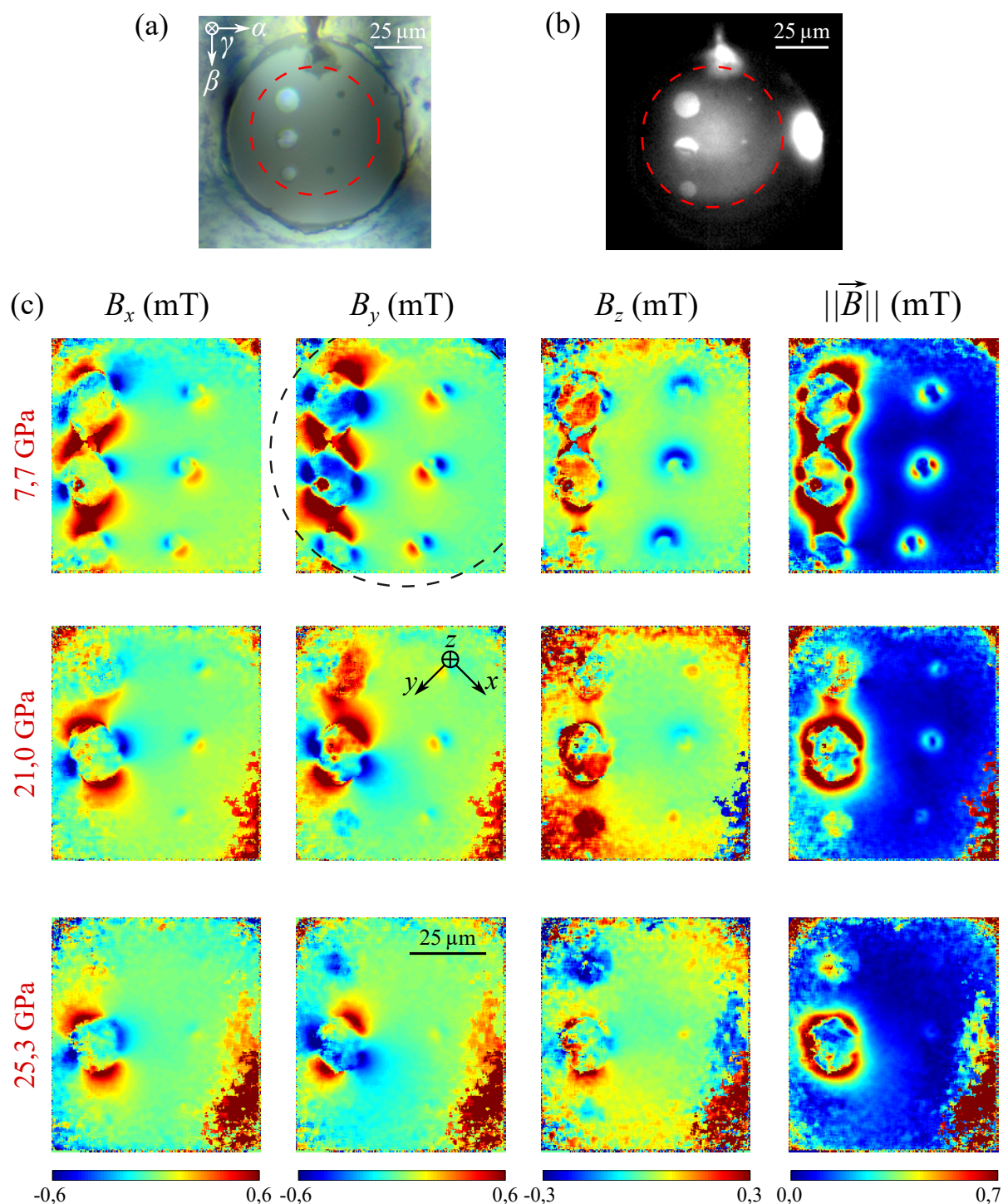
La sensibilité de cette expérience permet de mesurer des aimantations allant jusqu’à environ  $2 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ . En prenant en compte le volume aimanté, cette valeur correspond à un moment  $10^{-13} \text{ A} \cdot \text{m}^2$  ou encore à  $10^{-10} \text{ emu}$  soit un dipôle magnétique d’environ  $10^{10} \mu_B$ . Cette sensibilité est donc meilleure que celle d’un SQUID commercial de trois ordres de grandeur. Elle est principalement due à la proximité du centre NV utilisé comme capteur magnétique et placé directement à quelques nm de la chambre à haute pression. Associée à la résolution micrométrique de la mesure, cette sensibilité remarquable confirme le potentiel de la technique de magnétométrie à centres NV dans le contexte de la physique des hautes pressions.

La reconstruction du champ magnétique pour les points de mesures enregistrés lors de la redescente en pression est considérablement plus difficile, probablement à cause d’une déformation irréversible du joint qui vient limiter l’efficacité de l’excitation micro-onde. En conséquence, l’incertitude sur les valeurs d’aimantation est beaucoup plus grande et nous avons choisi de ne pas la représenter sur cette courbe. De même, nous n’avons représenté que les premiers points

de la redescente. En effet, autour de 13 GPa la bille observée a commencé à se déplacer avec la pression, ce qui a notamment modifié sa distance aux centres NV impactant ensuite la valeur de l'aimantation obtenue à l'aide du modèle. Pour résumer : il vaut mieux considérer les points enregistrés à la redescente en pression comme une observation qualitative du moment où les propriétés ferromagnétiques du fer apparaissent à nouveau. On remarque notamment l'existence d'une hystérésis d'une dizaine de GPa dans cette transition magnétique du fer, en accord avec celle observée par la transition cristallographique étudiée par W. Bassett et E. Huang [137].

#### 4.2.9 Cartes du champ magnétique obtenues sur l'intégralité de la zone observée

Nous nous sommes concentrés jusqu'à présent sur le champ magnétique créé autour de la bille de fer centrale. Nous pouvons cependant étendre le processus de reconstruction du champ magnétique à toute la zone excitée par le faisceau laser qui est utilisé pour l'excitation de la luminescence des centres NV. Les résultats de cette reconstruction sont présentés figure 4.18, pour trois valeurs de pression différentes. La transition magnétique a lieu simultanément pour les trois billes de droite, mais ce n'est pas le cas pour les disques à gauche : ceux-ci conservent leur nature ferromagnétique bien plus tard que les billes, et lorsque nous avons arrêté la montée en pression à 30 GPa le ferromagnétisme de ces micro-disques n'avait pas encore totalement disparu. La transition se produit donc différemment selon la géométrie de l'échantillon, résultat qui est corroboré par la littérature [144].



**FIGURE 4.18 :** (a) Image en lumière blanche des morceaux de fer placés sur la tête de l'enclume. (b) Luminescence des centres NV. On peut voir aussi la luminescence du rubis sur la droite et la luminescence du sel dans la fente en haut. La zone éclairée par le laser est représentée par le cercle en pointillés. (c) Cartes complètes du champ magnétique mesuré par les centres NV à différentes pression. Le cercle en pointillé indique la zone éclairée par le laser. Le champ magnétique créé par les billes a déjà presque entièrement disparu à une pression de 25,3 GPa, alors que les disques restent encore fortement aimantés à cette même pression.



## 4.3 Observation simultanée de la transition structurale du fer

### 4.3.1 Contexte

La transition  $\alpha - \epsilon$  du fer a été étudiée en détail dans la littérature. Cependant, des résultats différents voire contradictoires ont été obtenus en fonction des différentes méthodes de mesure qui ont été mises en œuvre. Plusieurs questions perdurent encore même si certains éléments de réponse existent.

La première question concerne l'ordre d'apparition des deux transitions, problème posé par W. Kohn [145] : est-ce que la transition magnétique se produit en premier, ou est-ce plutôt la transition structurale ? Une des transitions est-elle l'élément déclencheur de l'autre transition ? Des résultats semblent indiquer que la transition magnétique se produit juste avant la transition structurale [146]. Ces résultats ont été complétés par l'étude de A. Monza *et al* [144], à partir de mesures XMCD, qui aboutit aux conclusions suivantes : dans le fer massif (*bulk*) les deux transitions sont inextricablement liées et se font simultanément, tandis que pour des nanoparticules de fer la transition magnétique se produit bien plus tôt que la transition structurale.

La deuxième question concerne la nature magnétique de la phase  $\epsilon$  du fer, qui reste sujette à controverse. Plusieurs mesures semblent détecter des propriétés magnétiques du fer après que les deux transitions se soient produites [29, 144, 147]. Le moment magnétique intrinsèque persistant de la phase  $\epsilon$  pourrait être lié à la supraconductivité non-conventionnelle du fer qui a été observée dans la gamme de pression 15–30 GPa [148, 149]. La magnétométrie NV pourrait ainsi apporter un nouvel éclairage sur ce lien entre les propriétés magnétiques et la supraconductivité.

Dans notre cas, nous détectons du magnétisme à des valeurs de pression particulièrement hautes, jusqu'à environ 28 GPa, ce qui semblerait confirmer l'existence d'un magnétisme rémanent dans la phase  $\epsilon$ . Cependant l'absence d'information sur la structure cristallographique associée durant la transition ne permet pas de conclure. Pour apporter de nouveaux éléments de réponse à cette question, ainsi qu'à la question de l'ordre d'apparition des transitions, il est donc nécessaire d'observer simultanément la transition magnétique et la transition structurale entre ces deux phases du fer. L'outil de prédilection pour détecter un changement de structure étant la diffraction de rayons X, nous avons réalisé une nouvelle expérience d'observation des transitions du fer avec la pression, mais cette fois-ci au synchrotron SOLEIL. Outre cette étude, l'enjeu était de tester la compatibilité en synchrotron de la magnétométrie NV à haute pression, dont l'interprétation est plus directe que les méthodes de mesure de champ magnétique qui sont fondées sur l'utilisation de rayons X.

### 4.3.2 Mise en place du montage expérimental et difficultés rencontrées

Nous avons obtenu un temps de faisceau d'une semaine sur la ligne de lumière PSICHÉ : cette ligne permet de réaliser des mesures diffraction X pour les expériences réalisées à haute pression avec des cellules à enclumes de diamant. Il a d'abord fallu mettre en place notre montage de détection utilisé pour la magnétométrie NV. Nous en avons donc réalisé une version aisément transportable (figure 4.19). La DAC est disposée sur un ensemble de contrôleurs de position permettant de l'aligner avec la direction du faisceau de rayons X provenant du synchrotron. Le montage de détection magnétique a été fixé au bout d'un bras afin de pouvoir alternativement le placer face à la cellule pour effectuer les mesures de magnétométrie ou le retirer pour autoriser la mesure des signaux de diffraction X par le détecteur placé derrière la cellule.

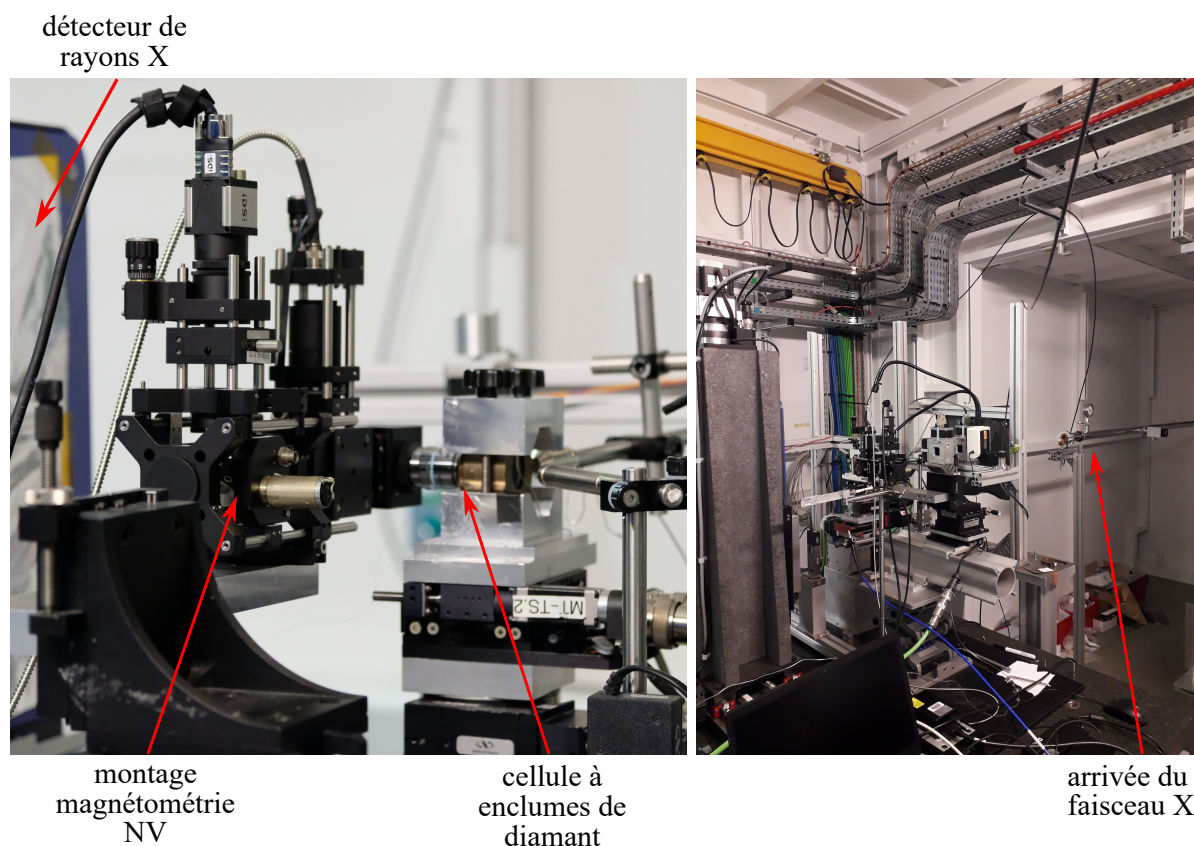


FIGURE 4.19 : Photographies du montage de magnétométrie NV installé sur la ligne PSICHÉ au synchrotron SOLEIL.

Le défi principal est venu en réalité du choix d'échantillons et du choix de chargement de la cellule afin qu'ils soient adaptés à la fois à la mesure par diffraction X, compte tenu des caractéristiques du faisceau, et à la mesure par magnétométrie NV. Pour des raisons logistiques, le montage a été installé dans un emplacement de la ligne où le faisceau de rayons X a un diamètre important de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . L'utilisation des cellules précédentes devenait alors impossible puisqu'avec un faisceau aussi étendu, la diffraction par les bords du trou du joint en rhénium serait trop importante et masquerait le signal de diffraction provenant des billes de fer placées au centre de la cellule. Durant le temps de mesure limité que nous avons sur la ligne synchrotron, nous avons testé différentes configurations de cellules pour chercher la meilleure configuration possible.

Les modifications principales que nous avons effectuées sont les suivantes. Nous avons d'abord agrandi le trou percé dans le joint pour éloigner les bords en rhénium, et nous avons placé une quantité bien plus importante de morceaux de fer à l'intérieur de la cellule. Cependant cet agrandissement du trou du joint, associé à la fente nécessaire dans le joint pour garantir l'efficacité de l'excitation micro-onde, fragilise la cellule et sa tenue durant la montée en pression. Nous avons donc choisi de charger la cellule en sel plutôt qu'en gaz<sup>1</sup> pour tenter de stabiliser la cellule avec cette configuration. Cela n'a pas suffi pour la première cellule dont le contenu s'est vidé à travers la fente à une pression d'environ 10 GPa. Après plusieurs essais nous avons finalement pu utiliser une dernière cellule chargée en sel  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  avec laquelle nous avons observé l'intégralité de la transition de phase du fer. Des particules d'or ont été ajoutées dans la cellule, leur schéma de diffraction aux rayons X donnant une mesure de la pression à partir de l'équation d'état de l'or [150].

Les nombreuses difficultés rencontrées lors de cette expérience sont caractéristiques du milieu des hautes pressions, et mettent en évidence le besoin primordial d'améliorer la robustesse de la magnétométrie à centres NV à haute pression. En particulier, il est essentiel de travailler sur l'excitation micro-onde dans la cellule, le système de fente étant beaucoup trop instable et malheureusement peu reproductible. L'usage d'un faisceau synchrotron plus petit aurait évidemment facilité nos expériences, mais les problèmes liés à l'excitation micro-ondes sont trop récurrents pour que l'on puisse se satisfaire de cette méthode pour le développement de la technique.

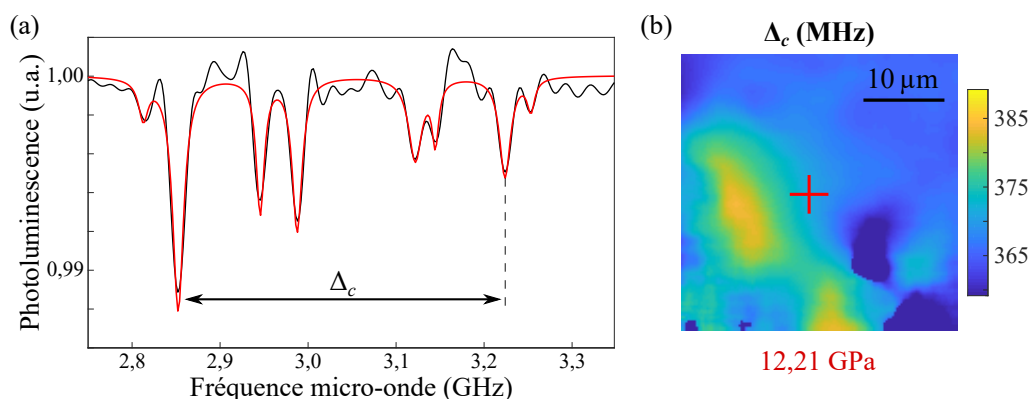
---

1. Utiliser un gaz comme milieu transmetteur de pression à l'intérieur de la chambre de compression garantit une meilleure hydrostaticité des contraintes exercées sur l'échantillon.

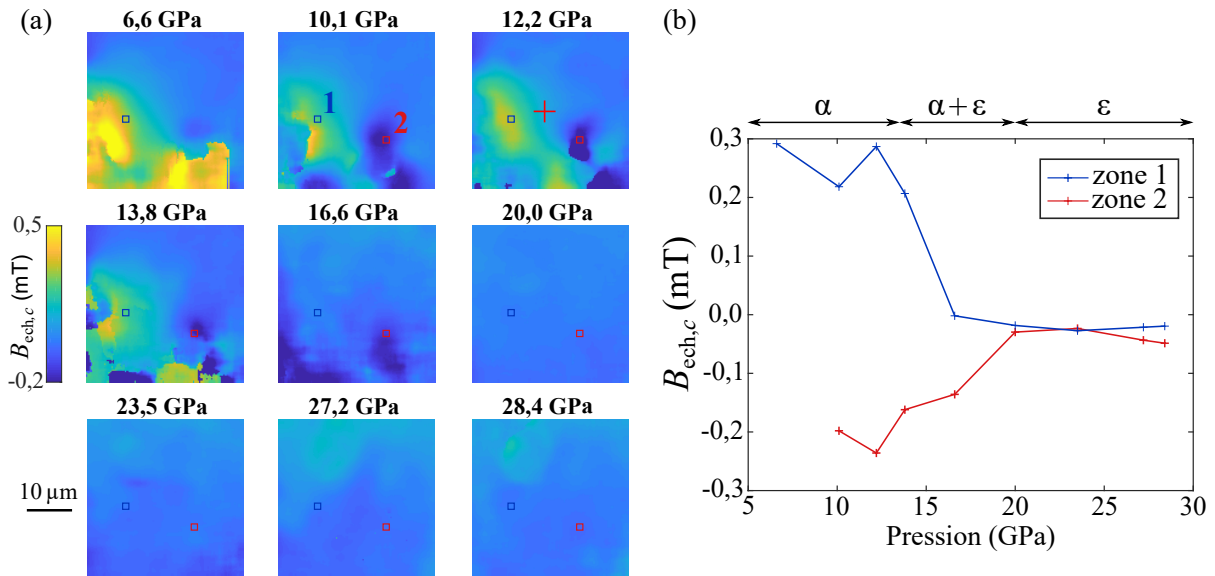
### 4.3.3 Présentation des résultats partiels obtenus

Les résultats que nous avons pu finalement obtenir avec la dernière cellule constituent une première démonstration mais ne sont pas entièrement satisfaisants, ils méritent néanmoins d'être présentés. Comme en laboratoire, nous avons utilisé un aimant permanent pour séparer les différentes composantes du spectre ODMR. Néanmoins, le contraste ODMR est trop faible par rapport au bruit pour nous permettre de repérer précisément les position des huit pics à chaque pression. Le faible contraste provient probablement d'une excitation micro-onde non-optimale avec les paramètres géométriques de la cellule. De plus, la présence de gros échantillons de fer crée un champ magnétique intense qui brouille le signal sur une grande zone, et la géométrie complexe des échantillons empêche d'utiliser un modèle aussi simple que celui du dipôle magnétique pour décrire l'aimantation d'une bille de fer.

Afin d'améliorer la fiabilité des résultats, nous avons restreint le traitement à une seule famille de centres NV dont les pics de résonances sont restés suffisamment contrastés tout au long de l'expérience (figure 4.20). Après application d'un traitement similaire à celui détaillé dans la partie précédente, nous avons extrait la projection sur cette famille du champ magnétique créé uniquement par les morceaux de fer. La figure 4.21 présente les cartes de champ magnétique obtenues, ainsi qu'une tentative pour rendre les résultats quantitatifs, en nous limitant à l'évolution du champ magnétique dans deux zones sélectionnées. Qualitativement, on observe bien la disparition du champ magnétique créé par le fer. À partir d'une pression de 20 GPa, il ne semble plus y avoir aucun champ magnétique détectable mais la sensibilité de notre montage est probablement insuffisante pour pouvoir conclure sur la réelle disparition de l'aimantation.

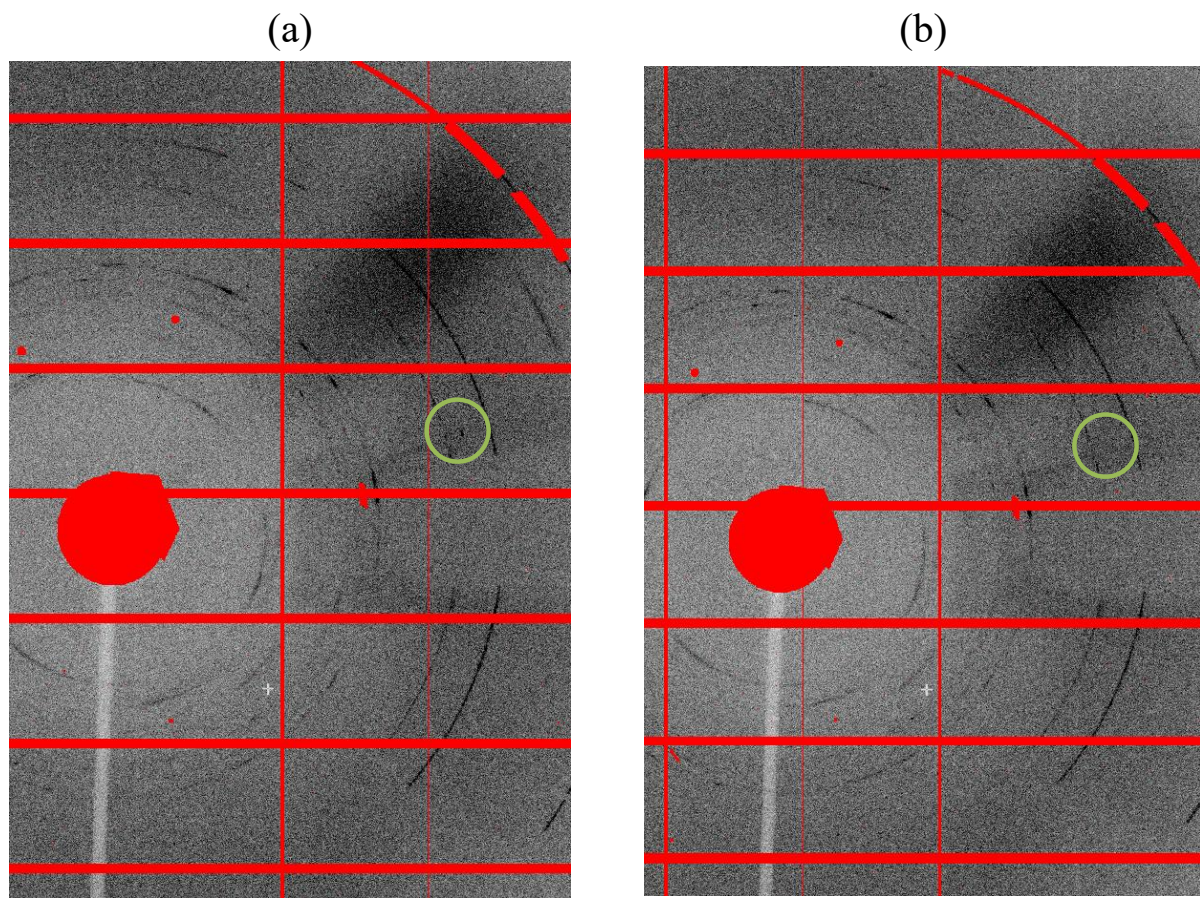


**FIGURE 4.20 :** (a) Spectre ODMR typique obtenu à une pression de 12,21 GPa. Le spectre est pris au point indiquée par la croix rouge sur la figure (b) à droite. Le contraste moyen de chaque pic est nettement inférieur à 1 %. Les mesures ont été effectuées à partir de la famille  $c$  qui est la plus contrastée. (b) Carte de la séparation en fréquence entre les deux pics de la composante  $c$ , à 12,21 GPa. L'aimantation de l'échantillon de fer induit des variations de ce paramètre dans plusieurs endroits.



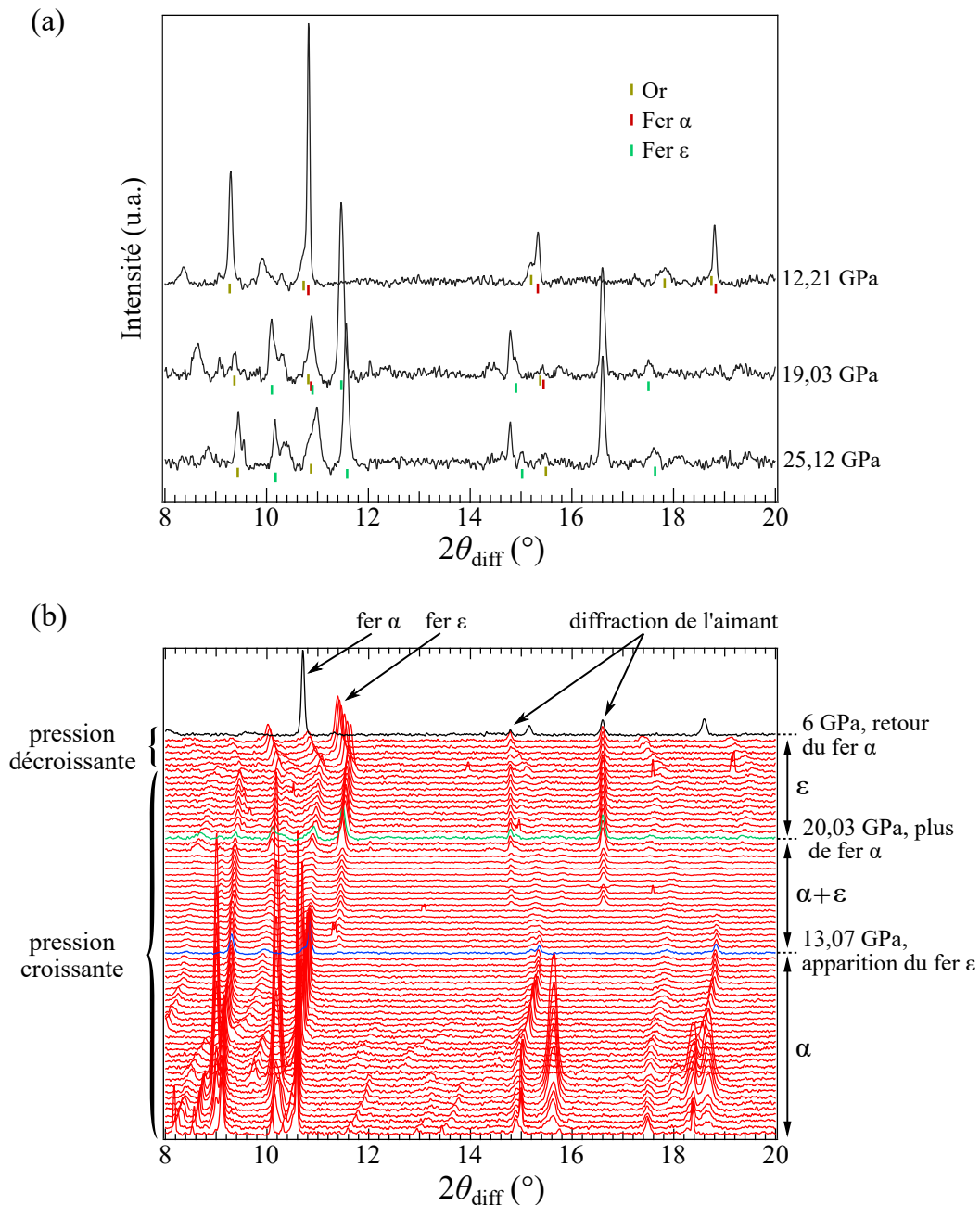
**FIGURE 4.21 :** (a) Ensemble des cartes de la projection du champ magnétique sur la famille  $c$  pour différentes valeurs de pression. Le champ magnétique créé par le fer disparaît progressivement. Pour quantifier cette disparition, les zones 1 et 2 indiquées par des carrés bleu et rouge ont été sélectionnées. (b) Évolution du champ magnétique dans les zones 1 et 2 avec la pression. Les zones correspondant aux phases structurales déterminées par diffraction X sont indiquées. La disparition des propriétés magnétiques du fer est nette et correspond grossièrement à la transition structurale, mais le nombre réduit de points de mesure et la sensibilité limitée ne nous permettent pas de répondre aux questions sur la transition du fer.

Intéressons-nous maintenant aux résultats des mesures de la la diffraction des rayons X. Un exemple de diagramme de diffraction obtenu est présenté sur la figure 4.22. Cette image est enregistrée avec un détecteur multicaudans et est le résultat de seulement quelques secondes à quelques dizaines de seconde d'acquisition, grâce à l'extrême luminance du faisceau de rayons X provenant du synchrotron. Les rayons X utilisés ont une longueur d'onde de 0,3738 Å, c'est-à-dire une énergie de 33,26 keV. On observe sur l'image obtenue différents anneaux de diffractions, lesquels correspondent chacun à la diffraction par un plan cristallographique d'un matériau ayant été traversé par les rayons X. Un matériau monocristallin unique fait apparaître un point sur le diagramme, tandis que l'interaction des rayons X avec un matériau polycristallin ou un ensemble de matériaux monocristallins orientés aléatoirement forme un anneau. En utilisant les informations connues pour chacun des matériaux sur leur maille cristalline, ainsi que les équations d'état décrivant leur compression avec la pression, il est possible d'identifier à quels plans cristallins de quels matériaux chacun de ces anneaux correspond. En particulier, la zone entourée sur les diagrammes de diffraction représentés sur la figure 4.22 correspond ici à la disparition du signal associé à la phase  $\alpha$  du fer contenu dans la cellule.



**FIGURE 4.22 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés pour des pressions autour de 20 GPa.** La zone centrale, qui correspond au faisceau direct, a été occultée. De même, on retire les endroits correspondant aux bords des cadrans du détecteur de rayons X. L'intensité collectée par le détecteur est représentée en niveaux de gris. Les anneaux multiples correspondent chacun à la diffraction par un plan cristallin donné des matériaux traversés par le faisceau de rayons X. **(a)** À 18,97 GPa il ne reste plus qu'une petite proportion de la phase  $\alpha$  du fer, dont la diffraction correspond notamment au point entouré par un cercle jaune. **(b)** À une de pression de 20,03 GPa, ce point a disparu, indiquant la fin de la transition structurale entre les deux phases.

Le signal peut être moyenné sur toute l'image en masquant préalablement la zone centrale qui correspond au faisceau non-diffracté ainsi que les bords de chaque cadran du détecteur. On trace l'intensité mesurée par rapport au double de l'angle de diffraction  $\theta_{\text{diff}}$  pour obtenir un diffractogramme. La figure 4.23 présente trois diffractogrammes pris avant, pendant et après la transition structurale. Comme indiqué précédemment, l'identification des pics de diffraction de l'or permet de déterminer la valeur de la pression. Les pics correspondant à la diffraction par le fer  $\alpha$  et ceux du fer  $\epsilon$  sont ensuite repérés sur l'image. En comparant les diffractogrammes pris successivement en augmentant la pression, il est possible de déterminer l'apparition de la phase  $\epsilon$  à une pression de 13,07 GPa et la disparition de la phase  $\alpha$  à la pression de 20,03 GPa (figure 4.23-b).



**FIGURE 4.23 :** (a) Trois diffractogrammes pris avant, pendant et après la transition  $\alpha \rightarrow \epsilon$ . Des pointeurs de couleurs indiquent à quels matériaux les différents pics sont associés. (b) Sélection de diffractogrammes enregistrés durant l'expérience. On observe la translation de chaque pic lorsque la pression varie. Les pics dont la position ne bougent pas sont des artefacts, en l'occurrence surtout attribués à la diffraction des rayons X à travers l'aimant permanent utilisé pour induire l'aimantation de l'échantillon de fer. On observe l'apparition de pics de diffraction associés à la phase  $\epsilon$  pour une pression de 13,07 GPa, puis la disparition des derniers pics associés à la phase  $\alpha$  pour une pression de 20,03 GPa. Les derniers diffractogrammes ont été enregistrés lors de la redescente en pression, et montrent la réapparition des pics dû à la phase  $\alpha$  sur le dernier point correspondant à une pression de 6 GPa.

Comme on peut le voir, la détection de la transition cristallographique par diffraction X permet de déterminer précisément le début et la fin de cette transition. En comparant ces résultats avec les mesures magnétiques obtenues avec les centres NV, on constate que les deux transitions se produisent de façon grossièrement simultanée. Cependant, la précision des mesures est insuffisante pour pouvoir réellement trancher sur cette question.

## 4.4 Conclusion

Pouvoir mesurer l'aimantation d'un échantillon à l'intérieur d'une cellule à enclumes de diamant est une technique clé pour la physique des hautes pressions. La technique présentée ici, utilisant des ensembles de centres NV implantés dans une enclume de diamant, permet d'associer une sensibilité qui dépasse celles des magnétomètres à SQUID avec une résolution spatiale micrométrique, le tout dans des conditions simples à mettre en œuvre. De plus, même si l'analyse des résultats demande d'extraire la contribution due aux contraintes non-hydrostatiques, l'utilisation de l'intégralité des informations obtenues permet de faire cette extraction avec une bonne fiabilité. La mesure finale est donc plus directe que celle réalisée par les autres méthodes comme les SQUID ou l'XMCD : on sonde ici la structure de niveaux d'énergie du centre NV par la mesure de sa luminescence. Nous avons illustré l'application de cette méthode à partir de la transition entre les phases  $\alpha$  et  $\epsilon$  du fer. Ce nouvel outil ouvre la voie à une généralisation globale et une simplification des mesures magnétiques à haute pression, avec une très bonne reproductibilité.

Cependant, il reste encore de nombreux défis à relever. Le premier est l'optimisation de l'excitation micro-onde : la technique de la fente dans le joint utilisée ici est efficace à des pressions modérées mais est malheureusement peu fiable. Le deuxième défi consiste à faire fonctionner cette méthode à des pressions plus élevées, au-dessus de 100 GPa, ce qui nécessite l'étude de la physique du centre NV dans ce régime aujourd'hui inexploré.





# Détection de la supraconductivité à haute pression

## Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>122</b>
<b>5.2</b>	<b>Supraconductivité : définition, contexte et enjeux</b>	<b>122</b>
5.2.1	Propriétés d'un matériau supraconducteur	122
5.2.2	Bref historique de la supraconductivité	123
5.2.3	Applications de la supraconductivité	125
5.2.4	La supraconductivité des super-hydrures	126
5.2.5	Outils de détection de la supraconductivité à haute pression	126
<b>5.3</b>	<b>Observation de la supraconductivité de <math>\text{MgB}_2</math> à haute pression</b>	<b>128</b>
<b>5.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>133</b>

---

## 5.1 Introduction

La supraconductivité est un phénomène physique qui a longtemps été limité au domaine des très basses températures. De nouvelles découvertes ont montré qu'il est possible de créer, dans des conditions de haute pression, de nouveaux matériaux supraconducteurs avec une température critique qui approche la température ambiante [11, 12, 13]. Ces travaux ont ouvert la voie à un nouveau domaine d'exploration de ce type de matériaux. Toutefois les tests de supraconductivité se heurtent aux contraintes des cellules à enclumes de diamant (DAC) utilisées pour atteindre les hautes pressions. La magnétométrie à centre NV est une solution potentielle pour tenter de contourner ces problèmes et permettre d'identifier de façon systématique le caractère supraconducteur de nombreux matériaux.

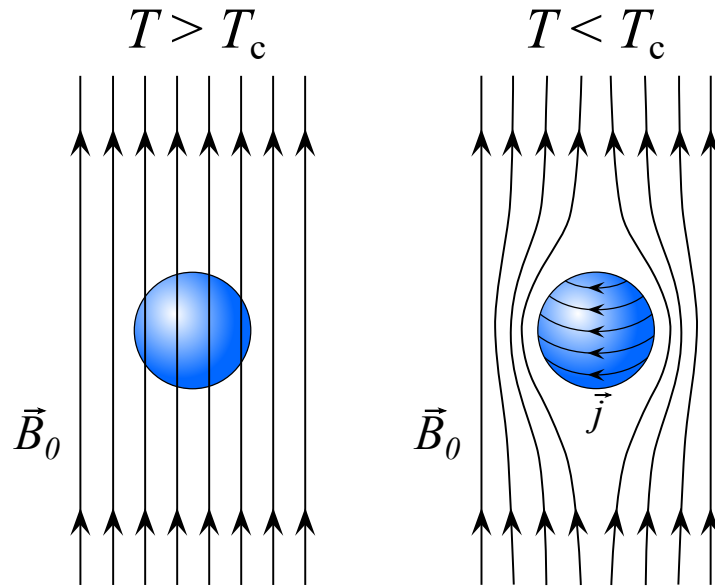
Dans ce chapitre, nous rappellerons les propriétés essentielles associées à la supraconductivité. Nous donnerons des éléments de contexte sur les différents matériaux et types de supraconducteurs découverts jusqu'à présent, et sur les méthodes existantes pour déterminer la supraconductivité d'un matériau en nous concentrant sur les études récentes de matériaux comprimés dans une DAC. Nous décrirons enfin une expérience réalisée à haute pression et basse température au moyen de la magnétométrie à centres NV, dans laquelle nous avons pu observer la supraconductivité de  $\text{MgB}_2$ .

## 5.2 Supraconductivité : définition, contexte et enjeux

### 5.2.1 Propriétés d'un matériau supraconducteur

Un matériau supraconducteur est associé à deux propriétés spécifiques :

- Une résistivité parfaitement nulle. C'est la propriété qui donne son nom à la supraconductivité : un matériau supraconducteur conduit le courant électrique sans aucune perte.
- Un diamagnétisme parfait, correspondant à l'effet Meissner (figure 5.1). Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un supraconducteur, il induit des courants à l'intérieur de ce supraconducteur. Ces courants créent à leur tour un champ magnétique qui compense exactement le champ extérieur à l'intérieur du matériau. Cette compensation parfaite est possible grâce à la résistivité totalement nulle du supraconducteur. Autrement dit, aucun champ magnétique ne peut pénétrer à l'intérieur du matériau supraconducteur : le champ interne sera toujours nul. En particulier, si un matériau supraconducteur est refroidi sous sa température critique en présence d'un champ magnétique, il expulsera ce champ au moment de la transition vers la phase supraconductrice : cette propriété est en fait la caractéristique principale d'un supraconducteur et est distincte de la propriété de résistivité nulle.



**FIGURE 5.1 : Effet Meissner.** Comportement d'un matériau devenant supraconducteur en-dessous d'une température critique  $T_c$  : lorsqu'on applique un champ magnétique  $\vec{B}_0$ , ce champ est expulsé par le supraconducteur suite à l'induction d'une densité de courant  $\vec{j}$  à la surface du matériau. Le champ magnétique interne d'un supraconducteur est donc toujours nul. On observe aussi cette expulsion si l'on refroidit le supraconducteur en présence d'un champ magnétique extérieur, ce qui distingue donc cette propriété d'un simple diamagnétisme parfait.

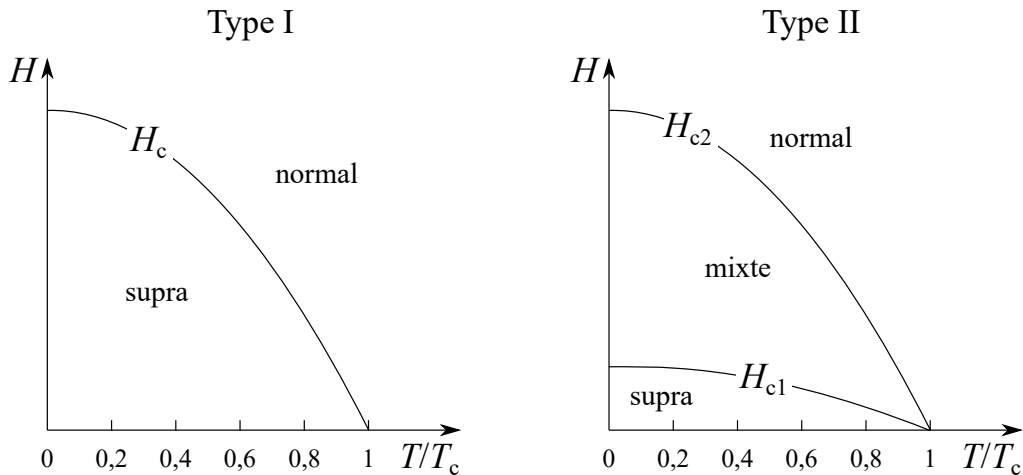
Le comportement supraconducteur peut être observé dans un grand nombre de matériaux, mais uniquement lorsque plusieurs conditions sont réunies : il faut que la température  $T$  soit inférieure à une température critique  $T_c$  et que le champ magnétique extérieur  $H$  soit inférieur à un champ critique  $H_c$ <sup>1</sup>. On observe une transition de phase et l'apparition du comportement supraconducteur lorsqu'on diminue la température d'un tel matériau sous la valeur de sa  $T_c$ .

Il existe deux types de supraconducteurs (figure 5.2). Pour les supraconducteurs de type I, l'intégralité du matériau est supraconducteur lorsque les conditions de champ magnétique et de température sont respectées. En revanche, les supraconducteurs de type II peuvent être présents dans deux états selon la valeur du champ magnétique appliqué, une fois que la température est inférieure à la  $T_c$  : lorsque le champ est inférieur à  $H_{c1}$  le matériau est intégralement supraconducteur, mais pour des valeurs de champs  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , le matériau est dans un état mixte. Dans cet état, le champ magnétique pénètre en partie dans le matériau sous la forme de vortex.

### 5.2.2 Bref historique de la supraconductivité

La supraconductivité a été découverte en 1911 par H. K. Onnes dans le mercure [152], cette découverte ayant été rendue possible grâce à la liquéfaction de l'hélium qui permet d'atteindre

1. Le courant peut lui aussi tuer la supraconductivité s'il devient supérieur à un courant critique  $I_c$ .

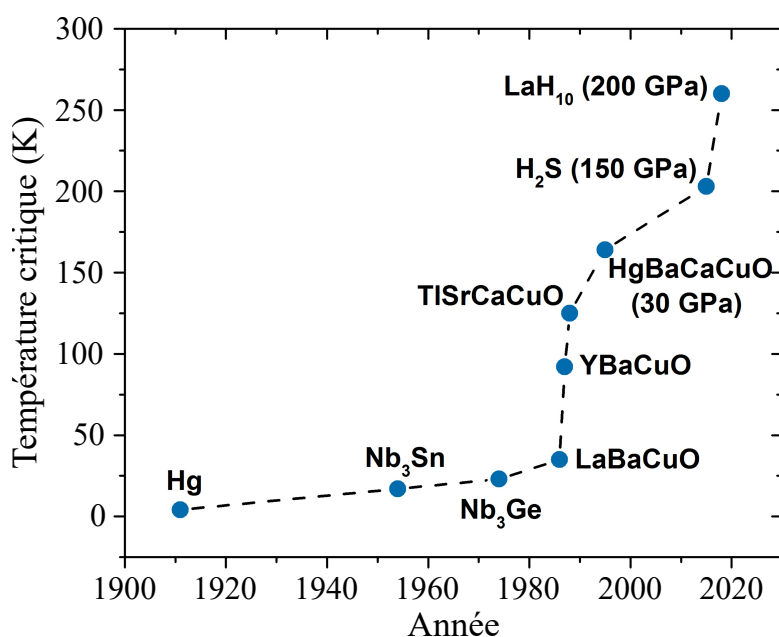


**FIGURE 5.2 : Supraconducteurs de type I et II.** Un supraconducteur de type I est supraconducteur dès lors que le champ extérieur  $H$  est inférieur à son champ critique  $H_c$  et que la température  $T$  est inférieure à sa température critique  $T_c$ . Pour un supraconducteur de type II, il existe un régime intermédiaire dit "mixte" lorsque  $H_{c1} < H < H_{c2}$ . Dans ce régime, on observe une distribution spatiale de vortex de courant créant des tubes de matériau normal au sein du matériau supraconducteur. Figure adaptée de la référence [151].

des températures inférieures à 4 K. Au cours des décennies suivantes, un grand nombre de matériaux ont été identifiés comme supraconducteurs, tous avec une  $T_c$  inférieure à 25 K. En 1957, Bardeen, Cooper et Schrieffer proposèrent une théorie microscopique de l'état supraconducteur, la théorie "BCS" [153]. Cette théorie permet de comprendre tous les matériaux supraconducteurs découverts à ce stade, et prédit une limite maximale de  $T_c$  autour de 30 – 40 K.

Un basculement s'est produit en 1986 avec la découverte d'une  $T_c$  bien supérieure dans plusieurs matériaux de la famille des cuprates [154, 155, 156]. Le plus connu, YBaCuO, a une  $T_c$  égale à 92 K ce qui est suffisamment élevé pour permettre un refroidissement simple avec de l'azote liquide. Ces matériaux présentent ce qu'on appelle une supraconductivité non-conventionnelle, par opposition à la supraconductivité expliquée par la théorie BCS. De nombreuses théories ont été proposées pour décrire la supraconductivité non-conventionnelle mais aucune ne fait consensus à ce jour.

Très récemment, la synthèse de super-hydrures dans des conditions de haute pression marque un nouveau tournant. La supraconductivité de  $H_3S$  est observée en 2015, avec une  $T_c$  de 200 K à 150 GPa [11]. Puis en 2019, une  $T_c$  de 260 K est atteinte à 200 GPa avec la synthèse de  $LaH_{10}$  [12, 13]. Précisons ici que l'effet de la pression sur les propriétés de supraconductivité est très variable car il dépend de nombreuses propriétés intrinsèques des matériaux. On recense ainsi des matériaux dont la  $T_c$  augmente avec la pression [157], d'autres pour lesquels la  $T_c$  diminue avec la pression [158], ou même certains qui voient leur  $T_c$  augmenter puis diminuer lorsque la pression augmente [159].



**FIGURE 5.3 :** Évolution de la température critique record au fil des années. Après une augmentation progressive très lente jusqu'en 1980, la température critique record augmente de façon remarquable avec la découverte des cuprates puis, très récemment, celle des super-hydrures. Figure adaptée de la thèse de B. Guigue [23].

### 5.2.3 Applications de la supraconductivité

Les raisons qui motivent cette quête continue de matériaux supraconducteurs à des températures toujours plus élevées viennent des nombreuses applications potentielles, qui restent limitées par la nécessité du refroidissement. Parmi les plus essentielles, on peut évoquer la réalisation de lignes de transmission électrique sans pertes, la conception d'un nouveau type de batterie pour stocker l'énergie, la fabrication d'électro-aimants pouvant créer des champs magnétiques ayant une intensité de plusieurs dizaines de tesla, ou encore la réalisation de boucles SQUID permettant des mesures de flux magnétiques. Les propriétés des supraconducteurs sont uniques, et le potentiel de leurs applications est énorme. Cependant, les alliages supraconducteurs les plus utilisés actuellement : NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn et MgB<sub>2</sub> ont une  $T_c$  respective de 10 K, 20 K et 40 K qui oblige un refroidissement à l'hélium liquide. La liquéfaction de l'hélium est un procédé coûteux en énergie, et les pertes en hélium, systématiques en-dehors de l'utilisation de cryostats à circuit fermé, entraînent une raréfaction de ce gaz et une augmentation de son coût. Les cuprates ont une température critique plus élevée mais leur utilisation est complexe et le courant critique qu'ils supportent est faible. La généralisation de l'utilisation de supraconducteurs nécessite donc de trouver de nouveaux matériaux utilisables dans des conditions plus simples, c'est-à-dire ayant une haute  $T_c$  tout en restant stables à la pression la plus basse possible : idéalement à pression ambiante, même s'il est déjà possible de travailler sur des gros volumes dès que la pression est inférieure à 10 GPa.

### 5.2.4 La supraconductivité des super-hydrures

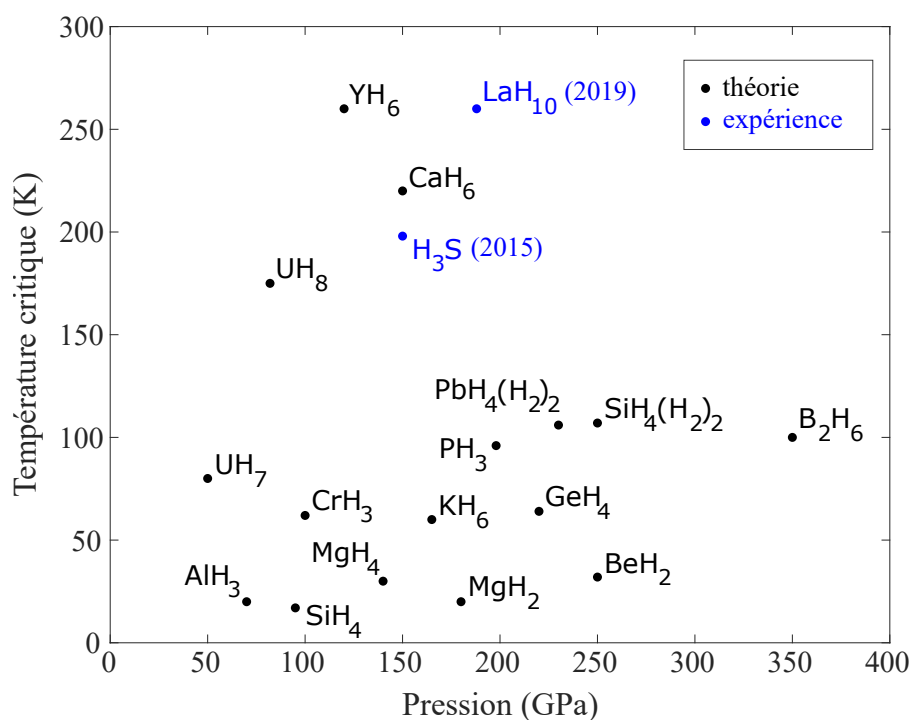
Les propriétés remarquables de super-hydrures trouvent leur origine dans celles de l'hydrogène : l'hydrogène métallique, dont l'existence a été prédite à très haute pression dès 1935 [14] et qui n'a été observé que très récemment à une pression de 425 GPa [15], est en effet prédit supraconducteur avec une  $T_c$  de l'ordre de 300 K [160]. La synthèse de super-hydrures, qui consiste à piéger des atomes d'hydrogènes dans des réseaux hôtes, permet de diminuer la pression nécessaire pour atteindre la supraconductivité grâce à la pré-compression chimique engendrée par le réseau hôte, à haute  $T_c$  et à une pression inférieure à celle de l'hydrogène métallique. Grâce à cet effet, un comportement supraconducteur a été prédit [161], puis a été confirmé par des calculs *ab initio* [162].

Un grand nombre d'hydrures binaires, formés par l'association de l'hydrogène avec un autre élément, ont ainsi été prédit supraconducteurs [163] (figure 5.4) et certains d'entre eux comme  $\text{LaH}_{10}$  ont été confirmés expérimentalement. Les super-hydrures ont l'avantage d'être des supraconducteurs conventionnels, pour lesquels les calculs *ab initio* ont une très bonne fiabilité. Les hydrures binaires ne sont cependant stables qu'à haute pression. La solution actuellement la plus prometteuse consiste à explorer des hydrures ternaires, c'est-à-dire basés sur deux éléments en plus de l'hydrogène. De tels hydrures pourraient non seulement avoir une  $T_c$  plus élevée que  $\text{LaH}_{10}$ , mais en plus rester métastables à une pression plus faible que leur pression de synthèse, ouvrant ainsi la voie à de réelles applications.

Cependant, les combinaisons possibles d'hydrures ternaires sont beaucoup trop nombreuses pour être testées systématiquement, que cela soit expérimentalement ou même par calculs. Il apparaît nécessaire de suivre une procédure de type *machine learning* [164] laquelle requiert un lien constant entre théorie et expérience. Des tests expérimentaux ciblés de certains hydrures ternaires viendront alimenter une base de données évolutive qui permettra de converger vers la combinaison gagnante.

### 5.2.5 Outils de détection de la supraconductivité à haute pression

Afin de pouvoir alimenter efficacement une base de données de supraconducteurs, il est cependant nécessaire de pouvoir tester de façon reproductible la supraconductivité de matériaux variés à haute pression et à basse température. Idéalement, afin de prouver qu'un matériau est supraconducteur, il faudrait mesurer de façon simultanée une conductivité nulle et un diamagnétisme parfait associé à l'effet Meissner.



**FIGURE 5.4 : Température critique et pression de synthèse de différents hydrures.** La majorité des données présentées sur ce graphique sont uniquement des prédictions théoriques, à l'exception de deux résultats expérimentaux récents obtenus sur  $\text{H}_3\text{S}$  et  $\text{LaH}_{10}$ . Travail de compilation réalisé par B. Guigue à partir d'un ensemble de prédictions détaillées dans la littérature.

Pour mesurer la résistivité d'un matériau, il faut faire une mesure à quatre fils. Cependant, maintenir l'intégrité d'un contact électrique à l'intérieur d'une cellule à enclumes de diamants (DAC), bien que faisable, est de plus en plus difficile au fur et à mesure que l'on monte à des pressions élevées. Ce type de mesure est maîtrisé par un tout petit nombre d'équipes [11, 12, 13] mais nécessite un très grand nombre d'essais/erreur pour obtenir des résultats.

Pour observer l'effet Meissner, il est nécessaire de réaliser une mesure magnétique. Nous avons décrit dans le chapitre 1 les principales techniques de mesure de champ magnétique à haute pression : les SQUID, les bobines couplées par induction, et des techniques requérant un synchrotron comme l'XMCD et la NRFS. Les SQUID, par l'intermédiaire de la mesure des variations de flux magnétique, permettent de réaliser une observation du diamagnétisme parfait, sous réserve d'utiliser une DAC adaptée aux contraintes de ce type de mesure.

En plus de ces méthodes, on peut citer aussi la mesure de la bande interdite (*gap*) d'un matériau supraconducteur par réflectivité infrarouge. Sa mise en œuvre expérimentale est cependant particulièrement difficile à haute pression, notamment parce que la taille du faisceau synchrotron utilisé est bien souvent supérieure à la cavité expérimentale ce qui entraîne la présence d'un bruit de fond très important. Cette technique paraît donc assez hasardeuse et n'a d'ailleurs servi que de confirmation dans l'étude de la supraconductivité de  $\text{H}_3\text{S}$  [165].

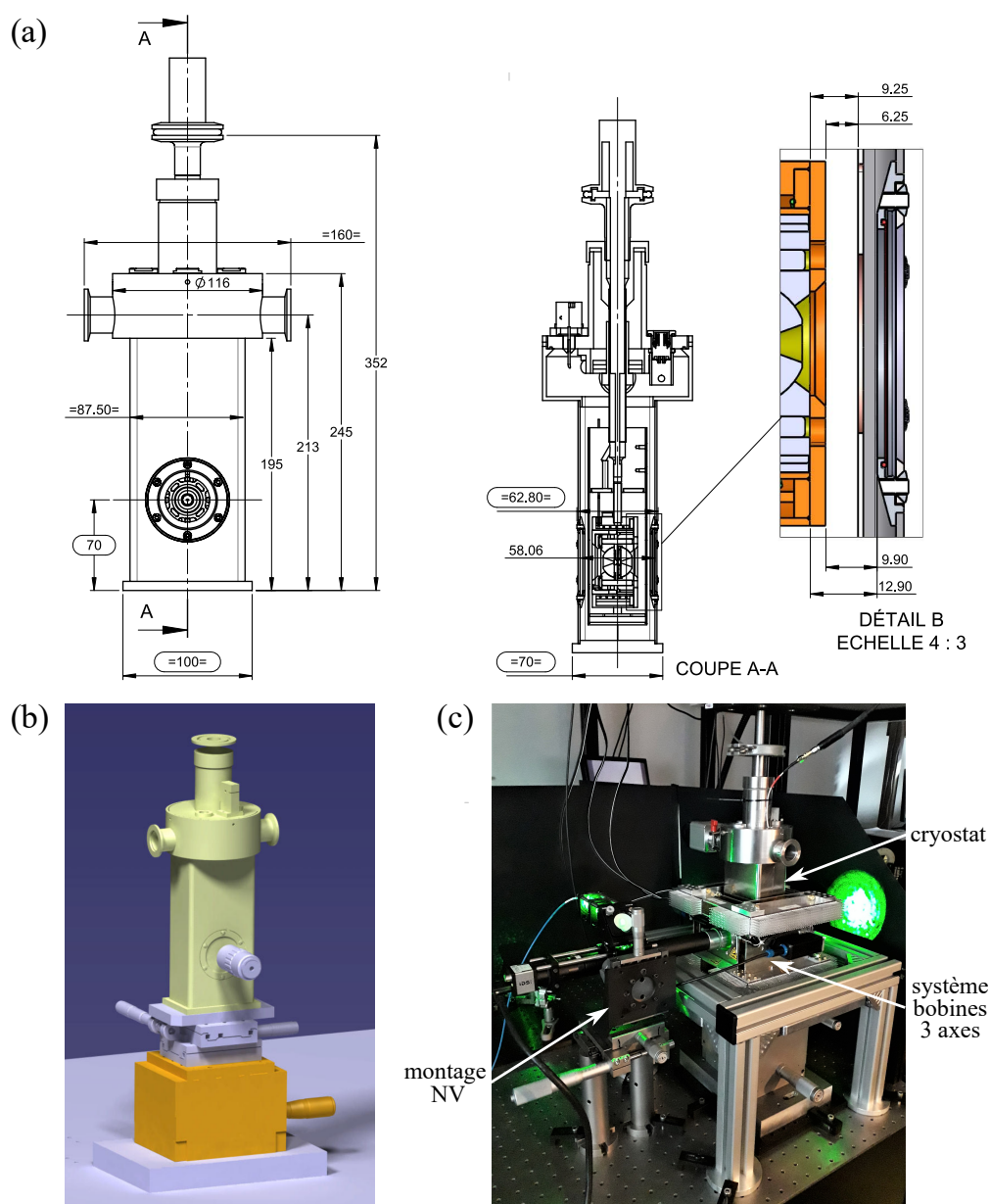


### 5.3 Observation de la supraconductivité de $\text{MgB}_2$ à haute pression

Afin de démontrer qu'une mesure par centres NV permet d'observer l'effet Meissner, nous avons choisi de réaliser une expérience test sur  $\text{MgB}_2$ , un supraconducteur découvert en 2001 [166].  $\text{MgB}_2$  a une  $T_c$  de 40 K à pression ambiante. Il a l'avantage d'être composé de deux éléments très abondants, et il peut être façonné en de nombreuses formes : films fins, fils, etc. De plus, il présente une supraconductivité très intéressante d'un point de vue théorique puisque c'est un composé intermétallique avec une haute  $T_c$  : c'est en effet le matériau supraconducteur conventionnel ayant la plus haute  $T_c$  jamais observée. D'autre part, il présente à la fois des propriétés liées aux supraconducteurs de type I et des propriétés liées aux supraconducteurs de type II, et appartient de ce fait aux supraconducteurs de type 1,5 [167]. Il a été étudié en détail par de nombreuses équipes, et il a été établi que sa  $T_c$  diminue lorsqu'on augmente la pression, passant progressivement de 40 K à 20 K lorsque la pression atteint 20 GPa [158].

L'observation de l'effet Meissner et de vortex supraconducteurs a été effectuée à plusieurs reprises par des dispositifs fondés sur l'utilisation de centres NV [168, 169, 170, 171, 172, 173]. Ces expériences sont résumées pour la plupart dans la revue de V. M. Acosta *et al* [174]. S'il est ainsi possible de détecter la supraconductivité d'un matériau avec des centres NV, le défi à relever était de réaliser cette détection à haute pression dans une DAC.

Comparée à la mesure de magnétisme à haute pression que nous avons présentée dans le chapitre 4, une difficulté technique réside dans le refroidissement de la DAC à une température inférieure à la  $T_c$  de  $\text{MgB}_2$ . Nous avons utilisé un cryostat à hélium liquide spécialement conçu pour refroidir le modèle de DAC utilisé pour nos expériences (figure 5.5). Ce cryostat a un accès optique qui permet d'observer la luminescence des centres NV, bien que la distance de travail impose d'utiliser un objectif avec une plus faible ouverture numérique que dans l'expérience observant la transition  $\alpha - \epsilon$  du fer. Tout au long de l'expérience, la température est mesurée par un thermocouple qui est fixé sur la DAC près des diamants.



**FIGURE 5.5 :** (a) Dessin technique représentant le cryostat utilisé pour faire des mesures à haute pression et à basse température. Les dimensions sont indiquées en mm. Le cryostat fonctionne avec une circulation de réfrigérant (azote liquide ou hélium liquide) à l'intérieur d'une monture en cuivre qui enserre la DAC et la refroidit par contact. L'ensemble de l'enceinte est maintenu sous vide par un pompage en vide secondaire. (b) Représentation 3D du cryostat. Le cryostat est placé sur un ensemble de platines permettant de contrôler finement sa position par rapport à l'axe optique. L'objectif est placé devant la fenêtre optique. (c) Photographie du montage réalisé pour adapter la magnétométrie NV à la DAC intégrée dans ce cryostat. Le cryostat est placé à l'intérieur d'un système de bobines trois axes (voir annexe B) qui permet de contrôler finement le champ magnétique externe. Le montage de magnétométrie NV est placé à la hauteur de la fenêtre du cryostat qui donne un accès optique à la DAC.

Les résultats qui suivent sont aussi présentés dans la référence [138]. L'échantillon que nous avons étudié est constitué d'une poudre commerciale de  $\text{MgB}_2$  [175], compactée et déposée directement sur la tête de l'enclume. L'enclume utilisée est une enclume simple avec une tête de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le milieu transmetteur de pression utilisé est l'argon. Afin de limiter au maximum l'échauffement induit par l'éclairage laser et le champ micro-onde, nous nous sommes limités à une puissance laser de 50 mW concentrée sur une tache d'environ 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, et à une puissance micro-onde de 15 dBm. Nous avons choisi de suivre une procédure de refroidissement en absence de champ magnétique, dite "*zero-field cooling*". La contraction des matériaux lors de la descente en température ajoute des contraintes sur les enclumes de diamant, ce qui a tendance à faire augmenter la pression.

Pour mesurer la pression, nous avons utilisé directement la résonance de spin des centres NV pour éviter toute luminescence parasite qui aurait été causée par l'ajout d'un rubis comme jauge de pression. Après la descente en température, une pression de 7 GPa est mesurée dans la chambre alors que la pression était de 2 GPa à température ambiante. Nous sommes restés à cette pression pour la suite de l'expérience afin d'éviter que la  $T_c$  de  $\text{MgB}_2$  ne descende trop bas par rapport aux performances du cryostat, lequel permet un refroidissement de la DAC jusqu'à une température d'environ 15 K.

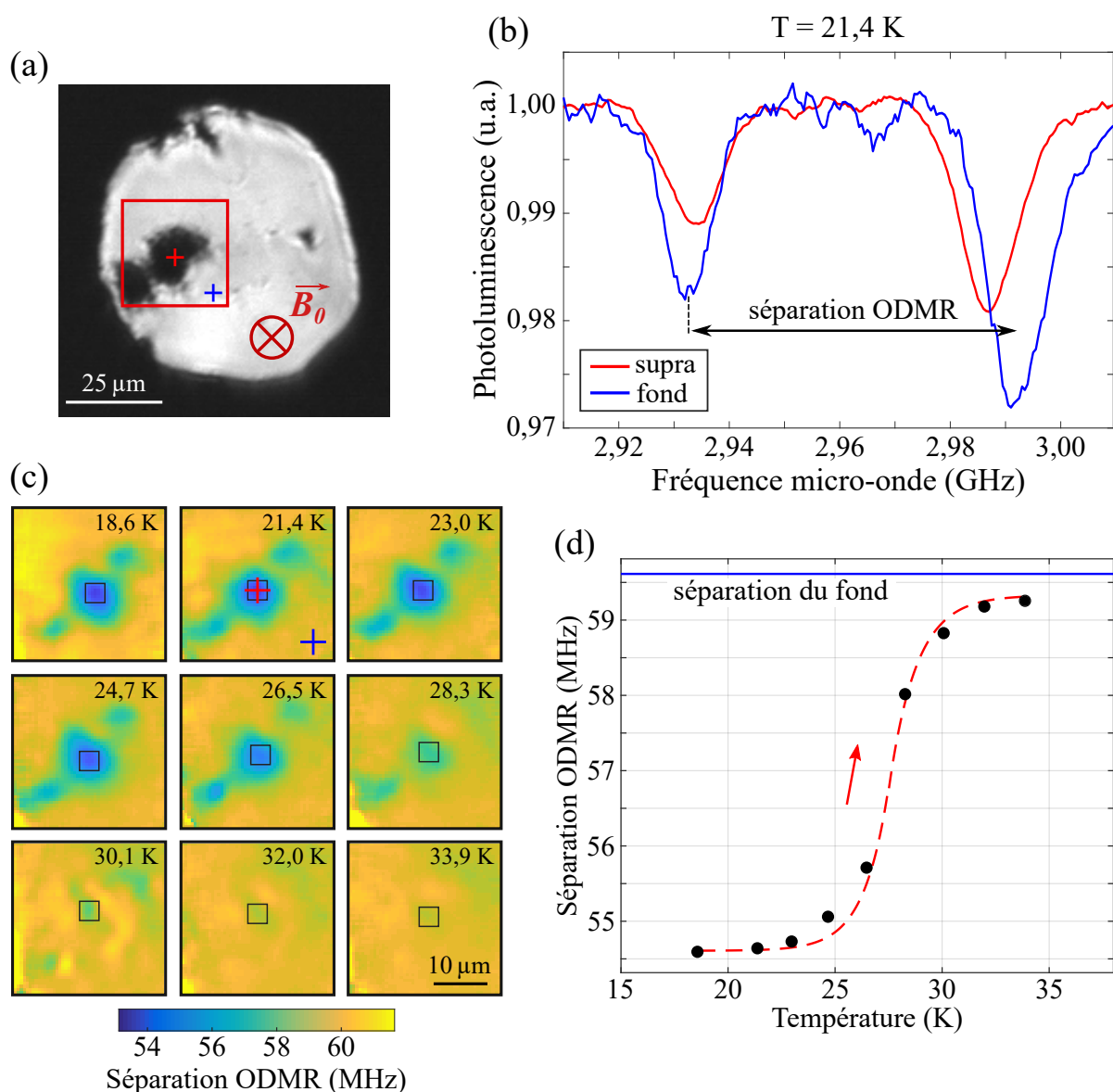
Une fois à basse température, nous avons appliqué un champ magnétique externe d'une amplitude de l'ordre de 1,8 mT à l'aide d'un aimant permanent. Puisque l'objectif de l'expérience est uniquement d'observer la variation du champ magnétique au-dessus de l'échantillon supraconducteur, et la variation de cette diminution avec la température, nous n'avons pas besoin de réaliser une reconstruction vectorielle complète du champ magnétique. Afin d'augmenter au maximum le contraste ODMR et le rapport signal à bruit, qui sont réduits lors des expériences dans ce cryostat, nous avons orienté le champ magnétique dans une direction perpendiculaire à la surface de l'enclume implantée, selon l'axe (100). La valeur de la projection du champ magnétique est donc identique sur les quatre orientations des centres NV, ce qui conduit à uniquement deux pics de résonance dans le spectre ODMR (figure 5.6-b). Ce choix de champ magnétique externe a aussi l'avantage d'augmenter considérablement la vitesse d'acquisition des spectres puisqu'on limite la fenêtre de fréquences micro-ondes à balayer.

Précisons que l'effet Meissner a un impact différent sur le champ magnétique en fonction de la position et de l'orientation du champ magnétique appliqué : au niveau des centres NV utilisés ici, qui sont éloignés de l'échantillon supraconducteur dans la direction du champ magnétique appliqué, il résulte une diminution du champ magnétique effectif. Au contraire, des centres NV éloignés de l'échantillon dans une direction perpendiculaire au champ appliqué mesureraient un

champ magnétique effectif amplifié, comme cela a été observé par K. Y. Yip *et al* [35]. Cette modification locale est bien visible sur la figure 5.1 qui montre l'écartement des lignes de champ dans la direction du champ magnétique appliqué et le resserrement de ces lignes dans une direction perpendiculaire.

À l'aide d'une résistance placée à l'intérieur du cryostat, nous pouvons augmenter la température et ainsi enregistrer une carte de la séparation en fréquence entre les deux pics de résonance en augmentant progressivement la température. Les résultats (figure 5.6) montrent les conséquences de l'effet Meissner au niveau de la poudre de  $\text{MgB}_2$  : le champ magnétique créé par le supraconducteur pour s'opposer au champ appliqué entraîne une diminution locale de l'intensité du champ magnétique total au niveau du plan de l'enclume contenant la couche de centres NV. Lorsque la température croît, cette diminution disparaît progressivement ce qui nous permet ainsi de tracer la courbe de la transition supraconductrice de  $\text{MgB}_2$ . Cette variation permet de déduire directement la valeur de la température critique à cette pression de 7 GPa :  $T_c \simeq 30$  K. Cette valeur est en bon accord avec les résultats de la littérature obtenus dans des conditions similaires de pression hydrostatique appliquée au matériau [158]. Il pourrait être intéressant de répéter cette mesure à différentes valeurs de pression afin de tracer l'évolution de la température critique avec la pression, pour compléter les études déjà effectuées.

On remarque sur ces cartes que seules certaines zones de l'échantillon montrent un comportement supraconducteur. Ceci est probablement lié à la poudre et la manière dont elle a été compactée. De plus, l'expulsion du champ magnétique par effet Meissner est un phénomène très local qui diminue rapidement avec la distance. Des morceaux de  $\text{MgB}_2$  trop éloignés de la surface de l'enclume n'engendrent pas de diminution mesurable du champ magnétique au niveau des centres NV. C'est aussi la localité de cette effet qui explique que nous n'observions qu'une diminution partielle et non totale du champ magnétique. Nous avons pu enregistrer plusieurs transitions successives sur cet échantillon et nous avons reproduit des résultats similaires.



**FIGURE 5.6 :** (a) Image en lumière blanche à travers l'enclume. On distingue une tache sombre au niveau de l'échantillon de  $\text{MgB}_2$ . Le carré rouge représente la zone pour laquelle on mesure le spectre ODMR. (b) Spectres ODMR. Le spectre bleu est pris dans une zone de référence et le spectre rouge est pris au-dessus du  $\text{MgB}_2$  supraconducteur, comme indiqué par les croix rouge et bleue positionnées sur le panneau (c). (c) Cartographies de la séparation ODMR pour différentes températures. On observe une diminution locale de la séparation ODMR au-niveau de l'échantillon de  $\text{MgB}_2$ . Cette diminution disparaît lorsque la température devient supérieur à la température critique du supraconducteur. (d) Quantification de la séparation ODMR en fonction de la température. Une valeur moyenne de la séparation ODMR est prise dans la zone centrale. On peut ainsi quantifier la diminution de la séparation ODMR causée par le comportement supraconducteur de  $\text{MgB}_2$ , et constater la disparition de ce comportement au-dessus d'une température critique qui est de l'ordre de 30 K.

## 5.4 Conclusion

Les résultats présentés ici montrent que l'on est capable d'observer le caractère supraconducteur de  $\text{MgB}_2$  en utilisant la magnétométrie à centres NV, dans des conditions de haute pression à l'intérieur d'une DAC. Ces résultats sont très encourageants pour l'étude d'autres matériaux dont le caractère supraconducteur reste à déterminer, en particulier des super-hydrures binaires ou ternaires. Cependant, une expérience préliminaire réalisée sur le super-hydrure  $\text{UH}_7$  à 50 GPa, prédit comme supraconducteur en-dessous de 70 K, n'a pas eu les résultats souhaités. Lors de cette expérience, le contraste ODMR observé à 50 GPa était très faible voire inexistant, ce qui nous a empêché de faire une mesure de champ magnétique. Cet échec nous montre les limites du montage actuel de magnétométrie NV à haute pression et basse température, qu'il est essentiel d'améliorer.

Les difficultés liées au transfert à froid du montage de magnétométrie NV à haute pression sont essentiellement techniques. En l'occurrence, le cryostat utilisé nous a limité principalement sur deux aspects : l'obligation d'utiliser un objectif à grande distance de travail, qui collecte donc moins de luminescence des centres NV que dans le montage à température ambiante ; et son efficacité de refroidissement non-optimale qui nous a forcé à diminuer les puissances d'excitation laser et micro-onde, engendrant donc une dégradation du rapport signal à bruit et du contraste ODMR. Nous travaillons actuellement à la conception d'un cryostat à hélium liquide fonctionnant en circuit fermé, en adaptant le système attoDRY2100 qui est commercialisé par la société attocube [176]. Ce cryostat dessiné sur mesure pour accueillir une DAC devrait nous permettre d'améliorer les conditions expérimentales pour de futures expériences réalisées à haute pression et basse température, ce qui semble essentiel si l'on veut pouvoir à terme mettre en place un protocole routinier de test de la supraconductivité de matériaux à haute pression.



# Conclusion et perspectives

Ce mémoire de thèse a présenté le développement d'une méthode de magnétométrie optique permettant de caractériser *in situ* les propriétés magnétiques d'un échantillon dans une cellule à enclumes de diamant pour la physique des hautes pression. Cette méthode est fondée sur l'utilisation des propriétés uniques du centre NV qui permettent la mise en place d'un dispositif s'apparentant à un simple microscope optique de luminescence, pour obtenir une mesure à la fois sensible et résolue spatialement.

Nous avons établi dans un premier temps que l'utilisation d'un dispositif de magnétométrie NV en champ large, à pression ambiante, permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon de taille micrométrique. La sensibilité de cette mesure est principalement limitée par la distance entre les centres NV et l'échantillon. La transposition de ce dispositif à l'intérieur d'une cellule à enclumes de diamant est directe puisque le protocole d'acquisition se fait optiquement, à travers une des deux enclumes qui composent la cellule. De plus, la création de centres NV directement à la surface d'une des enclumes permet de minimiser la distance avec l'échantillon ce qui optimise la sensibilité de la mesure du champ magnétique créé par l'aimantation de l'échantillon.

Nous avons réalisé une preuve de principe du fonctionnement de ce dispositif en observant la disparition des propriétés magnétiques du fer lors de sa transition entre les phases  $\alpha$  et  $\epsilon$ , dans un domaine de pression compris entre 15 et 30 GPa. Cette expérience nous a permis de montrer que la magnétométrie NV permet d'extraire une valeur quantitative de l'aimantation d'un échantillon à des pressions de plusieurs dizaines de GPa, avec une sensibilité de l'ordre de  $10^{10}$  magnétons de Bohr. Dans un second temps, la réalisation d'une expérience à basse température à l'intérieur d'un cryostat nous a permis d'observer directement l'effet Meissner caractéristique de la supraconductivité de  $\text{MgB}_2$ . En faisant varier la température à pression fixe et en observant l'expulsion par le supraconducteur d'un champ magnétique externe, nous avons déterminé sa température critique  $T_c = 30$  K pour une pression de 7 GPa.



La magnéto­métrie NV est donc une nouvelle technique de mesure à haute pression qui propose une alternative aux méthodes existantes, et c'est probablement sa simplicité d'utilisation qui est son avantage majeur. Nous avons ainsi pu montrer sa compatibilité avec des mesures structurales réalisées par diffraction de rayons X produits par rayonnement synchrotron. Il serait intéressant de réaliser des mesures utilisant les centres NV en parallèle avec un magnéto­mètre à SQUID ou un système de bobines couplées par induction, pour corroborer et confirmer les résultats de la mesure magnétique effectuée au moyen des centres NV.

Remarquons cependant qu'aucune des mesures magnétiques à haute pression présentées dans ce manuscrit n'ont fourni de nouveaux résultats : nous avons caractérisé la méthode de magnéto­métrie NV en observant des phénomènes connus. Nous avons essayé d'utiliser notre dispositif pour réaliser de nouvelles observations : au synchrotron SOLEIL pour répondre à des questions ouvertes sur la transition  $\alpha - \epsilon$  du fer ; ou encore lors d'essais d'observation de la supraconductivité éventuelle du super-hydrure  $\text{UH}_7$  à 50 GPa et 70 K. Ces deux expériences n'ont pas eu le succès que l'on espérait, et mettent en évidence les limites actuelles du montage tout en soulevant d'autres limites potentielles.

La limite majeure du dispositif expérimental présenté dans ce manuscrit est d'abord technologique, à cause de l'excitation micro-onde des centres NV. La solution présentée dans ce manuscrit, fondée sur l'ajout d'une fente dans le joint de la cellule à enclumes de diamant, fonctionne seulement à des pressions de quelques dizaines de GPa avec une faible reproductibilité. De plus, la fente du joint augmente sévèrement le risque de casse des enclumes. Il est donc nécessaire de travailler sur l'élaboration de solutions plus efficaces pour réaliser l'excitation micro-onde des centres NV, par exemple intégrées à l'enclume de diamant contenant les centres NV.

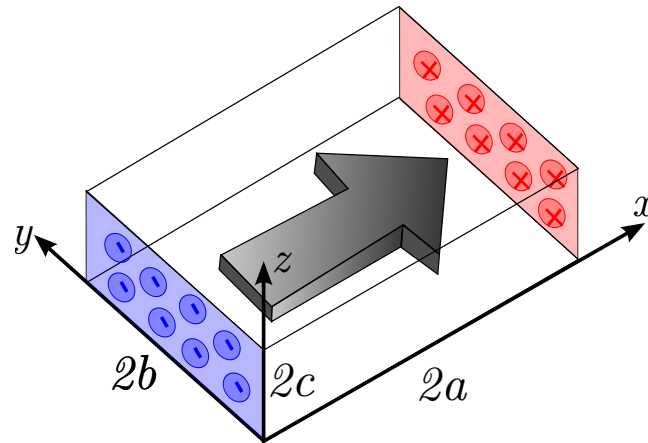
D'autres possibilités d'améliorations du montage existent, notamment pour la partie excitation optique et collection de la photoluminescence des centres NV, mais aussi l'utilisation d'un cryostat adapté. La mise en place de ces améliorations permettra d'optimiser le dispositif général, mais toutes ces solutions ne répondent pas à la question principale dont la réponse reste inconnue à ce jour : jusqu'à quelle pression le mécanisme de l'ODMR des centres NV fonctionne-t-il ?

L'élaboration d'une nouvelle méthode de mesure magnétique pour des pressions allant jusqu'à quelques dizaines de GPa a déjà un énorme potentiel. Un autre enjeu se situe à des pressions supérieures à 100 GPa, en particulier pour identifier la supraconductivité de super-hydrures. Il est donc essentiel d'effectuer un travail à la fois théorique et expérimental pour tester le mécanisme de l'ODMR à des pressions aussi élevées.

À ce jour, cette question reste ouverte. On peut cependant déjà envisager des solutions alternatives dans le cas où les centres NV ne fonctionneraient plus à d'aussi hautes pressions. Une possibilité est par exemple d'enterrer des centres NV à plusieurs micromètres en-dessous de la surface d'une enclume : puisque la pression au sein de l'enclume diminue rapidement lorsque l'on s'éloigne de la tête, les centres NV seraient ainsi soumis à une pression plus faible que celle s'appliquant sur l'échantillon d'étude. Cette solution diminuerait nécessairement la résolution et la sensibilité de la mesure magnétique, mais elle constitue une piste pour garantir le fonctionnement de la magnéto-métrie NV à des pressions au-delà du mégabar.



## Modèle macrospin d'aimantation



**FIGURE A.1** : Modèle macrospin d'un micro-aimant ayant pour dimensions  $2a \times 2b \times 2c$ , aimanté selon l'axe  $x$ .

Pour calculer le champ magnétique créé par un micro-aimant, nous définissons ce micro-aimant comme étant un parallélépipède rectangle de dimensions  $2a \times 2b \times 2c$  ayant une aimantation uniforme  $\vec{M}_s = M_s \vec{u}_x$  alignée le long de l'un de l'axe  $x$ , pris selon un des côtés du parallélépipède. Le champ magnétique de fuite peut alors être déterminé en considérant que c'est le même que celui créé par une distribution de charges dipolaires sur les deux faces opposées du micro-aimant, comme réalisé dans la thèse de L. Rondin [64] et représenté sur la figure A.1.

Au point  $P$  de coordonnées  $(x,y,z)$ , cette pseudo-distribution de charges crée un potentiel magnétique  $V$  :

$$V(P) = \frac{\mu_0 M_s}{4\pi} \int_{-b}^b \int_{-c}^c \frac{dz' dy'}{\sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}} - \frac{\mu_0 M_s}{4\pi} \int_{-b}^b \int_{-c}^c \frac{dz' dy'}{\sqrt{(x+a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}}$$

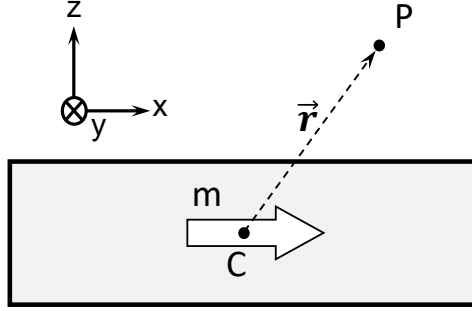


FIGURE A.2 : Modèle du dipôle magnétique appliqué à un micro-aimant.

À partir de ce potentiel, on peut calculer le champ magnétique  $\vec{B} = B_x \vec{u}_x + B_y \vec{u}_y + B_z \vec{u}_z$  en utilisant la relation de définition  $\vec{B} = -\vec{\nabla} V$  :

$$\begin{aligned}
 B_x &= -\frac{\mu_0 M_s}{4\pi} \sum_{i=\pm 1} \sum_{j=\pm 1} \sum_{k=\pm 1} ijk \tan^{-1} \frac{(y+jb)(z+kc)}{(x+ia)\sqrt{(x+ia)^2 + (y+jb)^2 + (z+kc)^2}} \\
 B_y &= -\frac{\mu_0 M_s}{8\pi} \ln \left[ \prod_{i=\pm 1} \prod_{j=\pm 1} \prod_{k=\pm 1} \left( \frac{(z+kc) - \sqrt{(x+ia)^2 + (y+jb)^2 + (z+kc)^2}}{(z+kc) + \sqrt{(x+ia)^2 + (y+jb)^2 + (z+kc)^2}} \right)^{ijk} \right] \\
 B_z &= -\frac{\mu_0 M_s}{8\pi} \ln \left[ \prod_{i=\pm 1} \prod_{j=\pm 1} \prod_{k=\pm 1} \left( \frac{(y+jb) - \sqrt{(x+ia)^2 + (y+jb)^2 + (z+kc)^2}}{(y+jb) + \sqrt{(x+ia)^2 + (y+jb)^2 + (z+kc)^2}} \right)^{ijk} \right]
 \end{aligned}$$

Pour calculer le champ magnétique associé à une orientation arbitraire de l'aimantation, il suffit de sommer les trois contributions pondérées de parallélépipèdes ayant des aimantations alignées respectivement selon  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

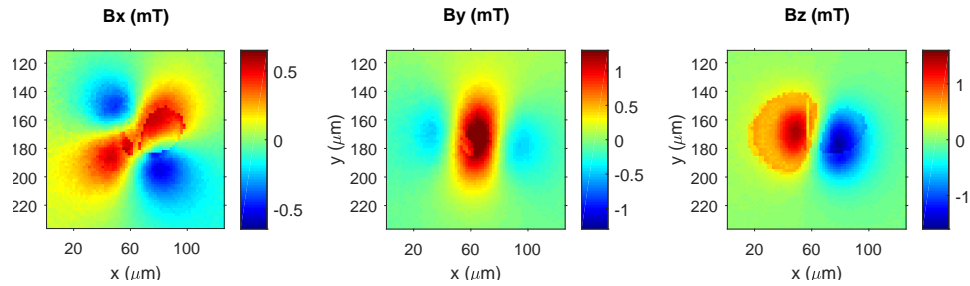
Les résultats du modèle macrospin peuvent être comparés avec le champ magnétique créé par un simple dipôle magnétique de moment  $m$  (voir figure A.2). En coordonnées polaires, le champ magnétique  $\vec{B}$  créé par un tel dipôle orienté selon l'axe  $z$  est donné par :

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 m}{4\pi r^3} (2 \cos \theta \vec{u}_r + \sin \theta \vec{u}_\theta)$$

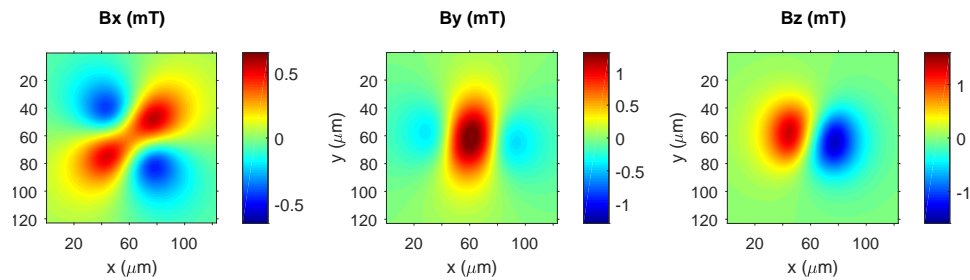
Nous pouvons ensuite appliquer une rotation pour obtenir le champ magnétique créé par un dipôle magnétique orienté avec la même direction que l'aimantation moyenne du parallélépipède.

Nous fixons la distance entre le dipôle magnétique et le point de mesure  $P$  de sorte qu'elle soit la même que celle entre le centre  $C$  du micro-aimant et le point  $P$  dans le modèle macrospin. Le champ magnétique créé par un micro-aimant de dimensions  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m} \times 3,5\ \mu\text{m}$ , calculé par chaque modèle, est représenté figure A.3. Il est comparé à la reconstruction du champ magnétique expérimental enregistrée par la magnétométrie à centre NV.

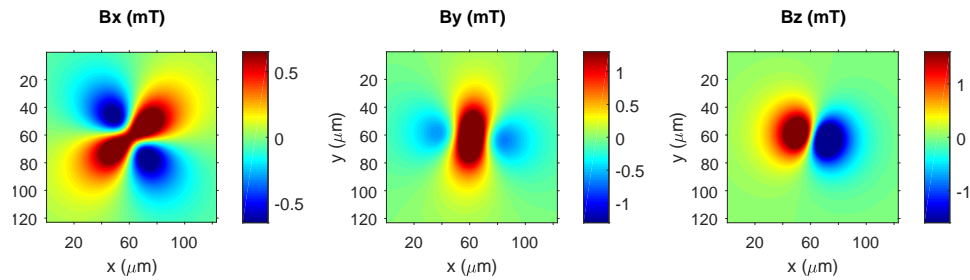
Même si les distributions de champ magnétique obtenues ont globalement la même forme, les deux modèles diffèrent quantitativement sur la valeur de l'aimantation du micro-aimant. En effet, si l'on ajuste numériquement le modèle macrospin aux données expérimentales et que l'on en tire la valeur du dipôle magnétique équivalent, la distribution résultante donnée par le modèle dipolaire (voir figure A.3) ne correspond pas aux résultats expérimentaux. Un ajustement numérique du modèle dipolaire donnerait ainsi une valeur sous-estimée de l'aimantation du micro-aimant.



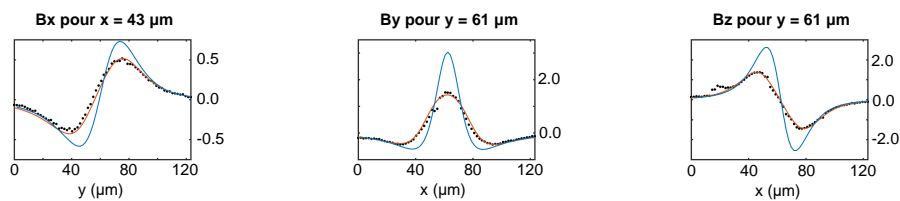
(a) Mesures expérimentales du champ magnétique créé par un micro-aimant de  $30\ \mu\text{m}$  de côté.



(b) Champ magnétique créé par un parallélépipède uniformément aimanté, calculé en utilisant le modèle macrospin.



(c) Champ magnétique créé par un dipôle magnétique. La valeur du moment magnétique utilisée correspond à l'intégration sur tout le volume du micro-aimant de l'aimantation obtenue par ajustement numérique du modèle macrospin.



(d) Coupes des figures précédentes. En noir : données expérimentales. En rouge : modèle macrospin. En bleu : formule du dipôle magnétique.

**FIGURE A.3 : Comparaison entre le modèle macrospin et le modèle du dipôle magnétique.** Même si les distributions de champ ont globalement la même forme, les deux modèles diffèrent quantitativement. L'ajustement du modèle macrospin aux données expérimentales donne de meilleurs résultats que celui du dipôle magnétique.

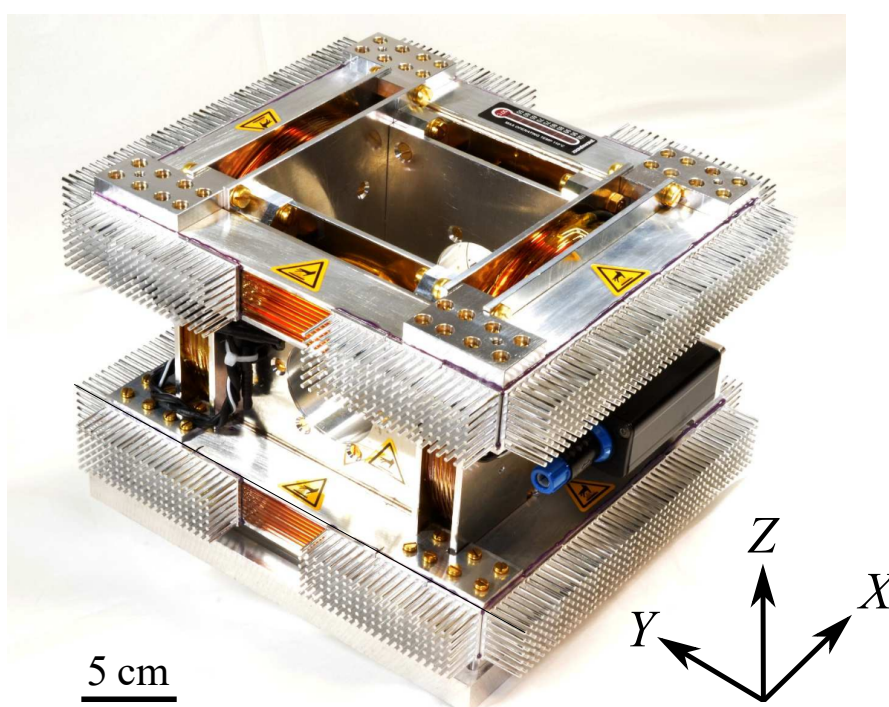
## Système de bobines trois axes permettant la création d'un champ magnétique de direction et d'intensité contrôlées

Un champ magnétique est appliqué lors de nos expériences : ce champ sert à la fois à aimanter l'échantillon et à séparer les différentes composantes du spectre ODMR dues aux quatre orientations prises par les centres NV dans la maille cristalline du diamant. Il est possible d'utiliser un aimant permanent pour générer ce champ, mais l'intensité et l'orientation du champ créé sont alors difficiles à contrôler. Nous avons donc conçu un système fondé sur l'utilisation de trois paires de bobines en configuration Helmholtz, en collaboration avec la société INNOVENT [177], qui a ensuite réalisé le dispositif.

L'objectif étant d'utiliser ce système de bobines pour générer un champ magnétique à l'intérieur du cryostat utilisé pour des expériences réalisées à basse température (voir chapitre 5), il a fallu s'adapter aux contraintes spatiales imposées par les dimensions du cryostat. D'autre part, nous souhaitons pouvoir atteindre une amplitude de champ magnétique de l'ordre de 10 mT, ce qui est généralement suffisant pour aimanter les échantillons ou observer l'effet Meissner de supraconducteurs, tout en restant dans le régime des champs faibles pour la réponse des centres NV (cf. chapitre 2). Pour respecter ces objectifs, il faut choisir une configuration des différents paramètres suivants : diamètre du fil utilisé pour les bobines, nombre de spires et nombre de couches utilisés pour chaque bobine, intensité du courant parcourant les bobines et méthode de refroidissement. Compte tenu des intensités de courant nécessaires pour créer de tels champs magnétiques, il est en effet essentiel de prévoir une manière de compenser l'échauffement des bobines.



Le dispositif ainsi conçu est présenté figure B.1. Il utilise un refroidissement par conduction avec l'air ambiant : cette solution est en effet plus efficace dans notre cas qu'un refroidissement par eau, qui augmenterait le volume de chaque bobine, donc la distance à l'échantillon de chaque bobine, et par conséquent le nombre de spires nécessaire pour atteindre un champ magnétique équivalent. Les deux bobines formant chaque paire sont identiques, et d'une paire à l'autre les bobines sont constituées de 136 à 162 spires de fil de cuivre, assemblées sur 17 à 21 couches. La résistance de chaque bobine dépend de la longueur totale du fil. L'inductance de chaque bobine, c'est-à-dire sa capacité à générer un champ magnétique plus intense pour un même courant, dépend quant à elle du nombre de spires par unité de longueur.

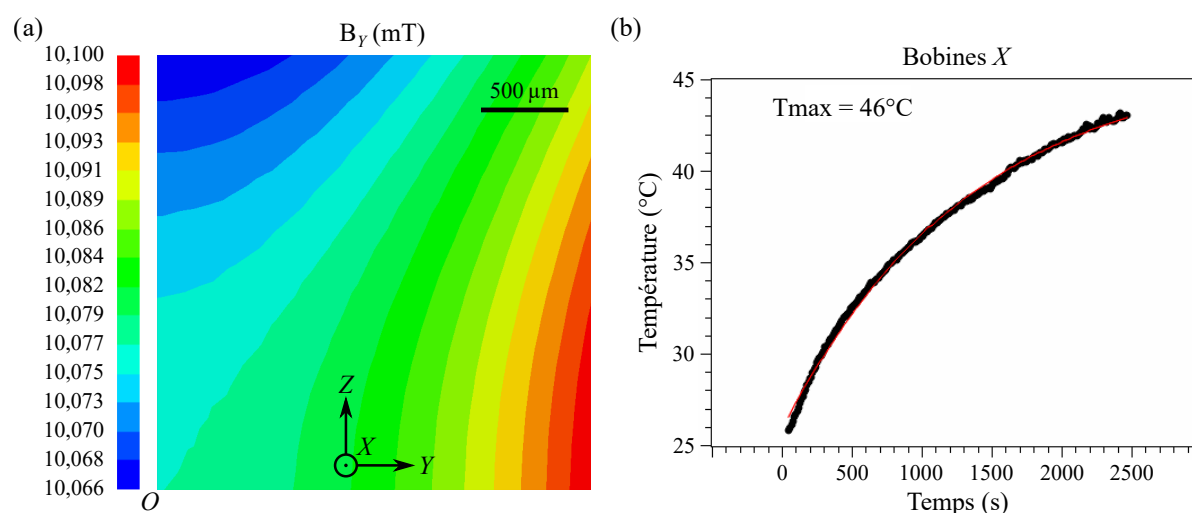


**FIGURE B.1 : Dispositif de bobines conçu en collaboration avec la société INNOVENT [177].** On distingue sur l'image le fil de cuivre formant chaque bobine, ainsi que les radiateurs formés par des piliers en aluminium attachés à chacune des bobines et permettant leur refroidissement.

L'ensemble pèse 10 kg et est connecté à une triple alimentation de courant pouvant délivrer jusqu'à 10 A pour chaque paire de bobines. La paire de bobines  $X$  génère ainsi au centre du dispositif une amplitude de champ magnétique maximum d'environ 10 mT, tout comme la paire  $Y$ . La paire  $Z$ , plus proche, peut atteindre environ 15 mT. Nous avons écrit un programme de pilotage associé permettant de contrôler aisément l'amplitude et l'orientation du champ magnétique créé par l'ensemble du dispositif.

Un avantage supplémentaire lié à l'utilisation de ce système par rapport à un aimant permanent est l'homogénéité du champ magnétique résultant. Une simulation (figure B.2-a) garantit des variations inférieures à 0,05 % pour l'axe  $X$  et 0,01 % pour les axes  $Y$  et  $Z$ , pour un champ de 10 mT et une zone placée au centre du dispositif et ayant des dimensions de l'ordre du mm. Ceci correspond à des variations inférieures à 5  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ , du même ordre que la sensibilité de notre magnétomètre à centres NV. Des premières mesures expérimentales ont confirmé que les variations spatiales du champ magnétique au centre du dispositif sont négligeables.

L'évolution de la température de chaque bobine au cours du temps a été caractérisée, dans la situation où le courant est choisi pour que la bobine crée un champ de 10 mT. Chaque paire de bobines voit ainsi sa température augmenter pour atteindre une température maximale, estimée à 46 °C pour la paire  $X$  (figure B.2-b), 57 °C pour la paire  $Y$  et 44 °C pour la paire  $Z$ . Cette température maximale est atteinte pour des durées de l'ordre de l'heure. La stabilité du champ magnétique en fonction du temps a aussi été étudiée, la plus grande variation est observée pour la paire de bobines  $X$  et correspond à une diminution de l'ordre de 0,2 % après 30 minutes. Cette variation est due à la dilatation des différents composants et non aux modifications de la valeur de la résistance du fil de cuivre avec la température : l'alimentation de courant est en effet réglée pour délivrer un courant constant en ajustant si besoin la tension.



**FIGURE B.2 :** (a) Simulation du champ magnétique créé par la paire de bobines  $Y$ , dans le plan ( $YZ$ ). Ce plan correspond à celui des centres NV. Le point  $O$  est le centre du dispositif. (b) Évolution de la température des bobines  $X$  au cours du temps. Le champ magnétique créé est fixé à 10 mT. On constate une augmentation progressive de la température. Une modélisation en rouge par une évolution exponentielle donne une température maximale projetée à 46 °C.

---

Bien évidemment, même si ce dispositif a été développé pour répondre aux contraintes d'utilisation du cryostat (voir le chapitre 5 qui inclut une image du cryostat placé dans le système de bobines), il peut tout aussi bien être utilisé sans le cryostat. Les avantages par rapport à l'utilisation d'un aimant permanent incluent un contrôle précis de l'orientation et de l'amplitude du champ, ainsi qu'une très bonne homogénéité spatiale. De plus, il est ainsi possible d'éteindre le champ magnétique et de le rallumer à l'identique, d'aligner spécifiquement le champ magnétique avec l'orientation d'une famille de centres NV (on peut même développer une procédure d'auto-alignement), ou encore de réaliser des mesures différentielles en appliquant d'abord un champ magnétique puis son opposé exact.

# Utilisation des micro-aimants pour la magnétogénétiq

## C.1 Mesure de forces de Stokes

L'usage de la magnéto

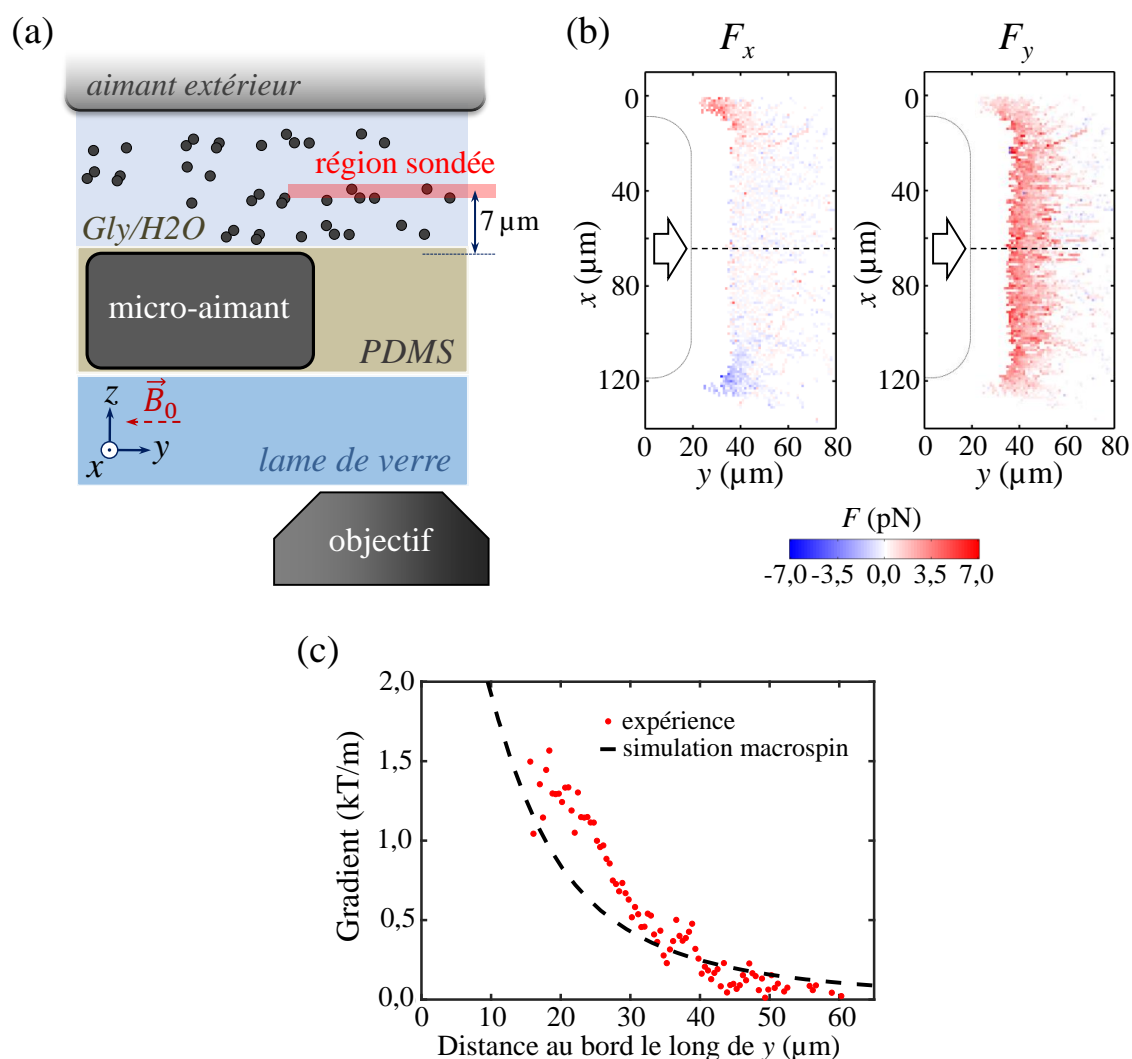
On obtient ainsi une mesure approximative du gradient de champ magnétique, et l'on remarque que cette mesure correspond aux données obtenues en utilisant le modèle macrospin (figure C.1-c). Les écarts entre les mesures et le modèle sont probablement à attribuer aux inhomogénéités des caractéristiques des MNP, notamment leur taille, leur forme et leur aimantation,

ainsi qu'à l'imprécision dans la détermination de leurs trajectoires. Ces incertitudes contribuent d'ailleurs à montrer que la sensibilité et la résolution de la mesure vectorielle du champ magnétique réalisé à l'aide des centres NV sont supérieures à celles obtenues par la méthode des forces de Stokes.

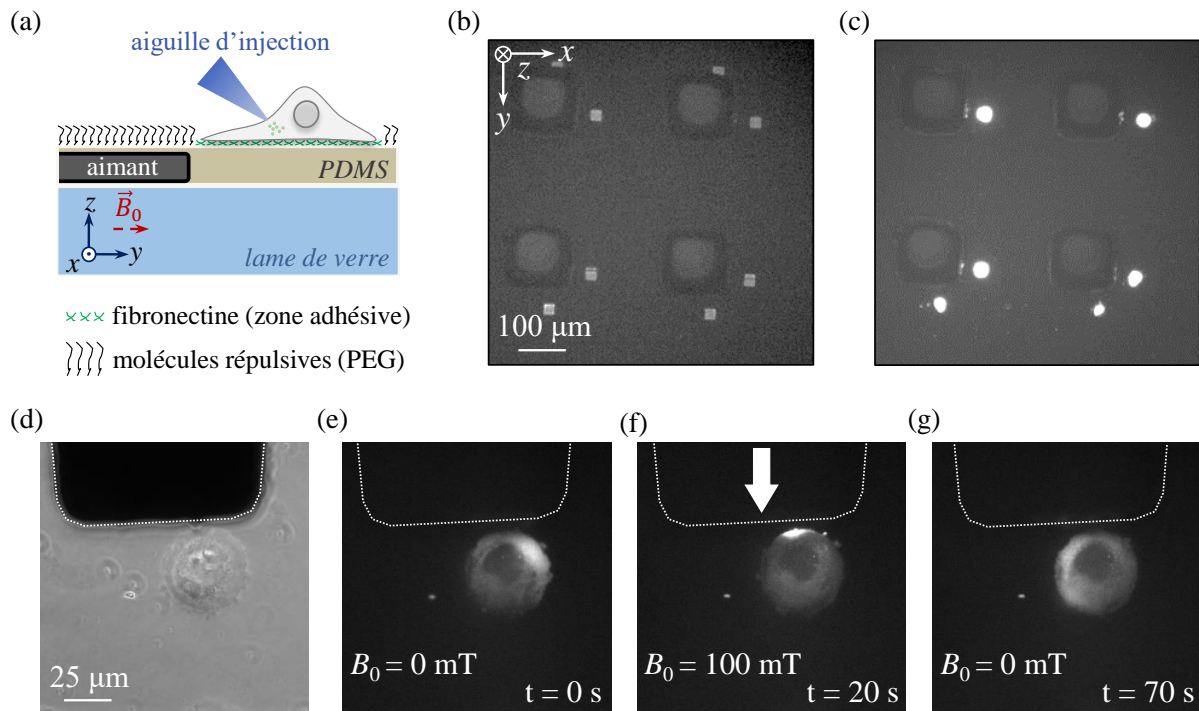
## C.2 Manipulation magnétique de MNP dans des cellules

Nos collaborateurs de l'Institut Curie ont pu réaliser des expériences permettant de montrer l'efficacité du contrôle par micro-aimants sur des MNP injectées *in vivo* dans des cellules. Pour ces expériences, ils ont utilisé des micro-aimants optimisés grâce aux résultats du modèle réalisé à partir de nos mesures. La géométrie sélectionnée est un parallélépipède de 100  $\mu\text{m}$  de côté et d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$ , et le matériau est un alliage proche de celui étudié mais un peu plus facile à aimanter. Une succession de techniques de photolithographie permet de créer un motif adhésif de fibronectine afin de fixer des cellules HeLa à une distance contrôlée de chaque micro-aimant de la grille. Les MNP utilisées, constituées d'un cœur de maghémite entouré d'une coquille de silice et ayant un diamètre total d'environ 50 nm, sont injectées dans chaque cellule et sont ensuite observées grâce à leur fluorescence.

Comme on peut le voir sur la figure C.2-e, en l'absence de champ magnétique extérieur les MNP sont dispersées dans le cytoplasme, ce qui montre que les micro-aimants ne possèdent pas d'aimantation rémanente. Un champ magnétique extérieur de 100 mT est ensuite appliqué, entraînant la création d'un gradient de champ magnétique ayant une intensité d'environ  $10^4 \text{ T} \cdot \text{m}^{-1}$  à 10  $\mu\text{m}$  du bord de chaque micro-aimant. Ce gradient génère une force attractive d'environ 5 fN sur chaque nanoparticule, ce qui entraîne l'accumulation des MNP près du bord de la cellule en quelques secondes (figure C.2-f). Lorsque le champ magnétique extérieur est coupé, les MNP rediffusent dans le cytoplasme (figure C.2-g). Cette démonstration prouve le fonctionnement de la grille de micro-aimants, qui semble particulièrement prometteuse pour des expériences de magnétogénétique multiples réalisées en parallèle.



**FIGURE C.1 :** (a) Montage de l'expérience mesurant les forces de Stokes. Des nanoparticules magnétiques (*Magnetic NanoParticles*, MNP) lumineuses de 300 nm de diamètre sont suspendues dans un mélange eau-glycérol. Un champ magnétique imposé par un aimant extérieur induit la création d'un gradient de champ magnétique par le micro-aimant utilisé ici, de 110  $\mu\text{m}$  de côté. Ce gradient est aligné dans la direction  $y$ . Les trajectoires des MNP situées dans un plan à 7  $\mu\text{m}$  du micro-aimant sont enregistrées par un microscope. Pour clarifier le schéma, l'excitation lumineuse et le reste du montage de collection ne sont pas représentés. (b) Composantes axiales  $F_x$  et  $F_y$  des forces magnétiques s'appliquant aux MNP. Ces composantes ont été obtenues après reconstruction des trajectoires des MNP. Les flèches indiquent l'orientation de l'aimantation du micro-aimant. Au contact du micro-aimant, un trop grand nombre de MNP s'accumulent, ce qui empêche de distinguer les trajectoires individuelles et donc d'obtenir l'intensité des forces de Stokes dans ces régions. (c) Amplitude du gradient de champ magnétique en fonction de la distance au micro-aimant. Les points expérimentaux sont comparés au modèle macrospin utilisant les valeurs d'aimantation obtenues précédemment.



**FIGURE C.2 :** (a) Montage permettant la manipulation magnétique *in vivo* de MNP dans des cellules. Certains éléments du montage ne sont pas représentés pour clarifier le schéma. Les cellules sont fixées à une distance choisie de chaque micro-aimant par un dépôt de fibronectine. Des MNP fluorescentes en silice sont injectées dans chaque cellule. (b) Microscopie optique de la grille de micro-aimants. À côté de chaque micro-aimant, deux zones de fibronectine sont visibles. (c) Même image, après adhésion de cellules HeLa fluorescentes sur les dépôts de fibronectine. (d) Zoom sur une cellule accrochée à côté d'un micro-aimant. Le bord du micro-aimant est indiqué par une ligne pointillée. (e)-(g) Images de la fluorescence enregistrée par le microscope. (e) Les MNP sont réparties dans tout le cytoplasme. (f) Lorsque le champ magnétique extérieur est allumé, le gradient généré par le micro-aimant induit une force magnétique sur les MNP qui se concentrent alors près de la paroi de la cellule. (g) Une fois le champ magnétique éteint, les MNP diffusent à nouveau dans le cytoplasme et se dispersent.

## Évaluation de la pression effective ressentie par les centres NV dans la DAC

Les centres NV implantés à l'intérieur d'une enclume ne subissent pas le même champ de contraintes que l'échantillon placé à l'intérieur de la chambre expérimentale, supposé être dans des conditions de compression hydrostatique. Nous allons essayer ici de proposer une estimation des contraintes effectives ressenties par les centres NV.

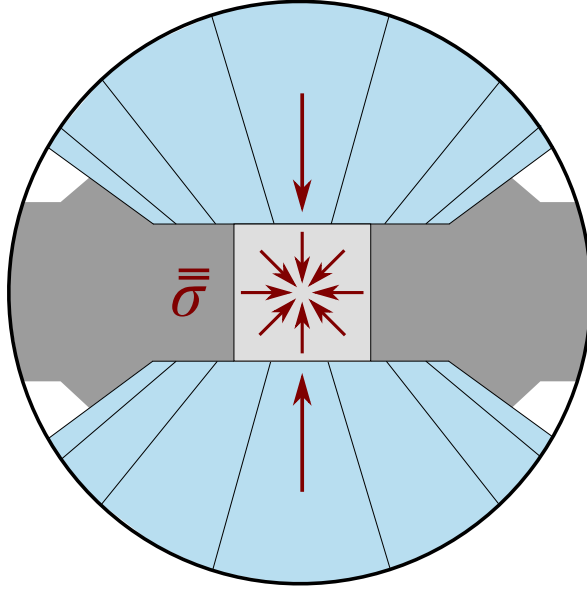
Grâce au milieu transmetteur, les contraintes à l'intérieur de la chambre expérimentale dans la DAC sont hydrostatiques : le tenseur associé est donc diagonal. En reprenant la notation  $P = P_{\text{rubis}}$  donnant la valeur de la pression dans la chambre mesurée par exemple à l'aide de la luminescence d'un cristal de rubis, le tenseur des contraintes  $\bar{\bar{\sigma}}_{\text{chambre}}$  s'écrit :

$$\bar{\bar{\sigma}}_{\text{chambre}} = \begin{bmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix}$$

La pression est égale à la moyenne arithmétique des contraintes normales, c'est-à-dire le tiers de la trace du tenseur des contraintes, ce qui donne  $P$  ici. Intéressons-nous maintenant au tenseur des contraintes  $\bar{\bar{\sigma}}_{\text{diamant}}$  s'appliquant aux centres NV, placés à la surface d'une enclume directement en contact avec la chambre comme schématisé sur la figure D.1).

- Par continuité, la contrainte normale  $\sigma_{zz}$  est la même que dans la chambre, soit  $\sigma_{zz} = P$ .
- La symétrie circulaire de l'enclume rend tous les termes  $x$  et  $y$  interchangeables. Les paramètres  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{yy}$  peuvent ainsi s'exprimer en fonction de la pression  $P$ , en introduisant le paramètre  $\alpha$  :  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \alpha P$ .





**FIGURE D.1 : Représentation des contraintes à l'intérieur de la DAC.** À l'intérieur de la chambre expérimentale, la pression est hydrostatique ce qui engendre une force identique dans toutes les directions, représentée par les flèches rouges. Le tenseur des contraintes  $\bar{\bar{\sigma}}$  associé est diagonal, et tous ses termes ont la même valeur. Dans les enclumes de diamant, les contraintes sont majoritairement orientées dans la direction axiale de l'enclume. Le tenseur des contraintes peut alors être approché par un tenseur diagonal avec une valeur du paramètre associé à la direction axiale plus grande que les autres.

- Puisque la force extérieure est appliquée dans la direction de l'axe  $z$  sur l'enclume et que cette force axiale est ensuite transmise à la tête de l'enclume, il est raisonnable de considérer que les contraintes sont majoritairement axiales dans l'enclume. Cette hypothèse consiste à négliger les contraintes de cisaillement, c'est-à-dire les termes non-diagonaux du tenseur des contraintes.

Cette simplification conduit à l'expression suivante du tenseur  $\bar{\bar{\sigma}}_{diamant}$  :

$$\bar{\bar{\sigma}}_{diamant} = \begin{bmatrix} \alpha P & 0 & 0 \\ 0 & \alpha P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix}$$

Rappelons que le décalage  $\delta$  des fréquences de résonance du centre NV est directement égal au terme  $\mathcal{M}_Z$  déterminant l'effet des contraintes mécaniques sur la transition optique du centre NV. Si l'on applique alors l'expression définissant  $\mathcal{M}_Z$  donnée dans le chapitre 2, le résultat donne :

$$\delta = \mathcal{M}_Z = a_{s,1}(1 + 2\alpha)P$$

Ce résultat est le même pour les quatre orientations (111) des centres NV lorsque la surface du diamant est (100) : de façon intuitive, les projections de chacune des orientations sur l'axe  $z$  sont les mêmes ce qui explique que le terme devant les facteurs diagonaux du tenseur des contraintes soit le même pour chaque famille de centres NV [114]. Dans le cadre des hypothèses faites ici, il est donc normal que les huit résonances du spectre ODMR d'un ensemble de centres NV placés à la surface d'une enclume de la DAC se décalent toutes de la même quantité lorsque la pression augmente à l'intérieur de la DAC.

Il devient alors possible de définir une pression *effective*  $P_{\text{eff}}$  ressentie par les centres NV, qui correspond à une pression hydrostatique équivalente qui induirait le même décalage que celui induit par les contraintes complètes s'appliquant ici aux centres NV :

$$P_{\text{eff}} = \frac{1 + 2\alpha}{3} P$$

En reprenant notre mesure  $\frac{d\delta}{dP} \approx 10 \text{ MHz} \cdot \text{GPa}^{-1}$  et grâce à la valeur tabulée du paramètre  $a_{s,1} \approx 5 \text{ MHz} \cdot \text{GPa}^{-1}$ , on peut déduire une valeur approximative de  $\alpha$  à environ 0,5. Par conséquent, on obtient une pression effective  $P_{\text{eff}} = \frac{2}{3} P$ .

Ce facteur est en très bon accord avec l'écart observé pour  $\frac{d\delta}{dP}$  entre nos expériences et celle de M. Doherty *et al*, qui a été réalisée avec des nanodiamants placés directement à l'intérieur de la chambre donc dans des conditions hydrostatiques. Cette équipe a en effet obtenu une valeur de  $15 \text{ MHz} \cdot \text{GPa}^{-1}$  c'est-à-dire 1,5 fois supérieure à la notre [110].

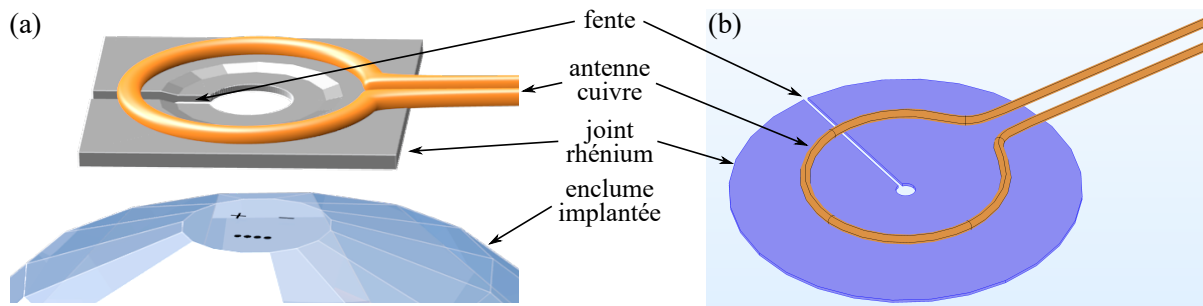
En conclusion, la pression effective ressentie par des centres NV placés à la surface d'une des enclumes de diamant est plus faible que la pression à l'intérieur de la chambre. Il est important de prendre ce facteur en compte, et donc d'utiliser la bonne valeur, c'est-à-dire  $10 \text{ MHz} \cdot \text{GPa}^{-1}$ , pour utiliser directement la résonance de spin des centres NV comme jauge de pression.



# Annexe E

## Simulations COMSOL du champ micro-onde créé par l'antenne dans la DAC

Nous avons réalisé un ensemble de simulations à l'aide du logiciel COMSOL afin de visualiser l'influence du joint sur le champ micro-onde créé par l'antenne dans la DAC et de déterminer les modifications sur ce champ dues à l'ajout d'une fente dans le joint. La construction géométrique complète est représentée figure E.1-b.



**FIGURE E.1 : (a) Représentation schématique du joint fendu.** Le joint en rhénium comporte un trou central qui est l'endroit où doit exister le champ micro-onde appliqué aux centres NV. L'excitation micro-onde est créée par une antenne constituée d'un simple fil de cuivre. Une fente est percée dans le joint pour contrecarrer l'effet d'écrantage par les courants de Foucault induits dans la masse métallique du joint. Cette fente forme une lentille de Lenz qui concentre le champ magnétique micro-onde au niveau du trou central, comme représenté sur la figure 3.10. **(b) Construction 3D du joint fendu utilisée dans la simulation COMSOL.**

Nous avons choisi des paramètres de simulation proches de la configuration réelle :

- L'antenne est en cuivre, de conductivité électrique  $6,0 \times 10^7$  S/m. Le diamètre de la boucle est 2 mm, et le diamètre du fil utilisé est 100  $\mu\text{m}$ .
- Le joint est en rhénium, de conductivité électrique  $5,4 \times 10^6$  S/m. Le diamètre du joint est suffisamment grand pour ne pas avoir d'impact : dès qu'il est sensiblement plus grand

---

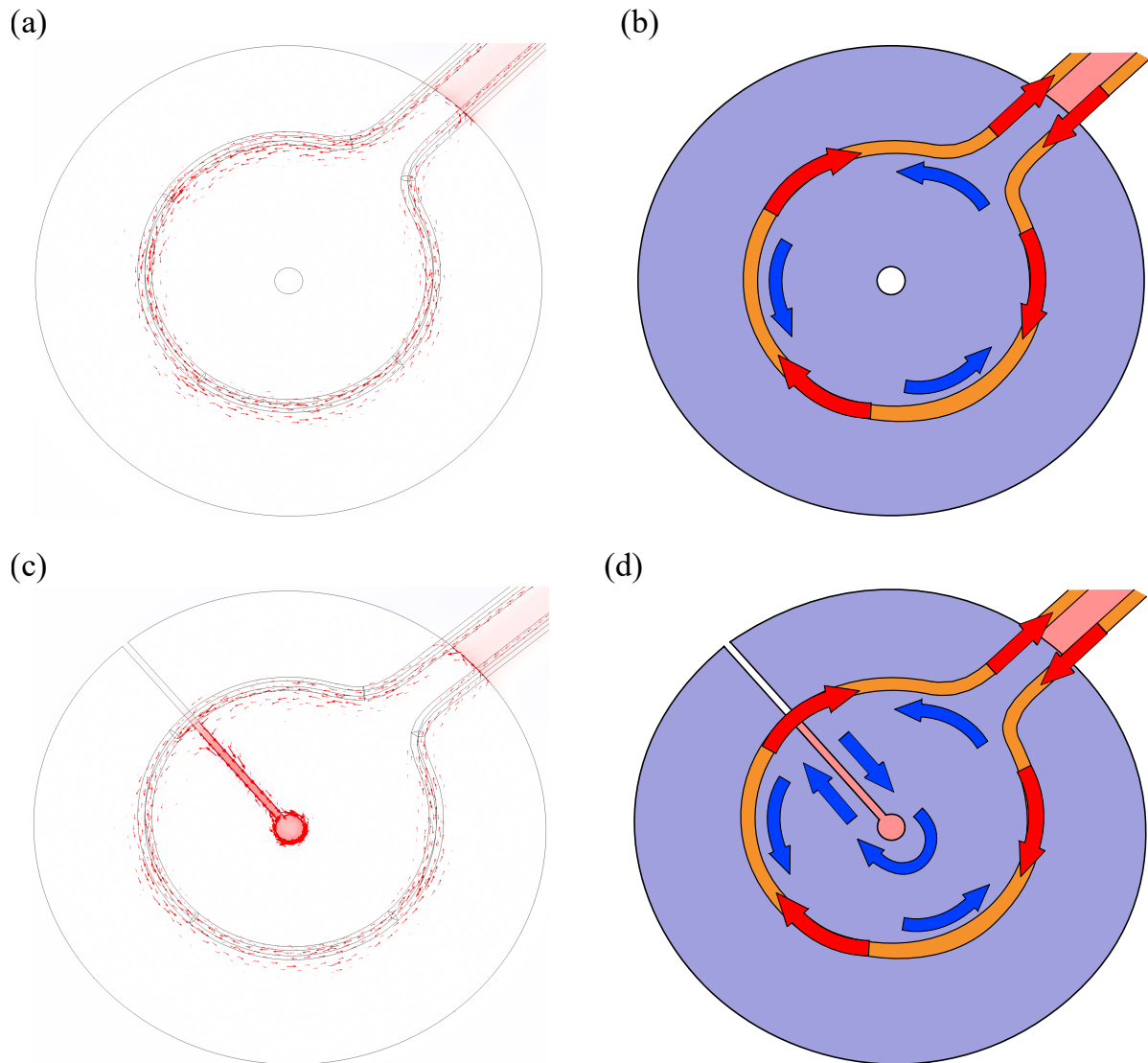
que le diamètre de la boucle, le comportement du courant à l'intérieur devient le même quel que soit sa taille. L'épaisseur du joint est fixée à 30  $\mu\text{m}$ , et le diamètre du trou percé dans le joint est fixé à 200  $\mu\text{m}$ . Cette dernière grandeur est exagérée pour faciliter la visualisation des résultats ; dans la pratique, le diamètre du trou du joint utilisé pour nos expériences est plutôt de l'ordre de 75  $\mu\text{m}$ .

- La distance entre le bord de l'antenne et le bord du joint est fixée à 130  $\mu\text{m}$ . Le champ magnétique est calculé dans le plan des centres NV, c'est-à-dire tout juste au contact du bord inférieur du joint.
- Le courant est injecté dans l'antenne avec une fréquence de 3 GHz, et une puissance de 1 W, soit 30 dBm.

Le logiciel de simulation construit un maillage de l'espace puis réalise un calcul en utilisant la méthode des éléments finis, dans le domaine fréquentiel. Les résultats de ce calcul numérique sont présentés sur la figure E.2.

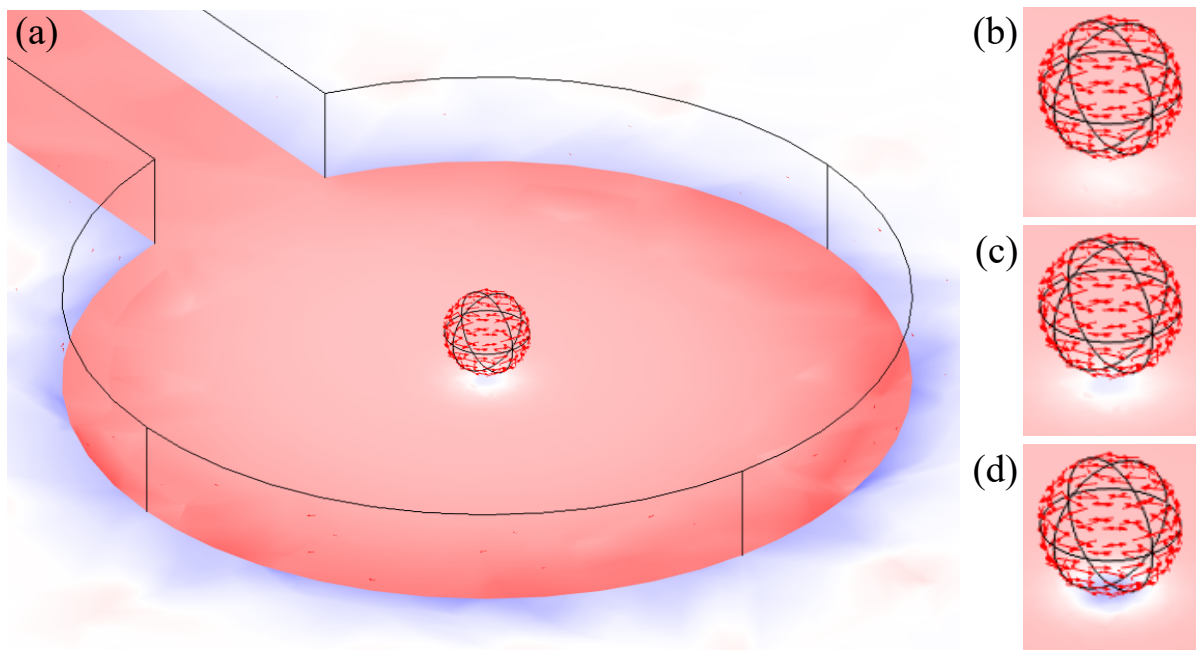
Sur cette figure, les flèches rouges représentent la densité de courant se propageant à la surface de l'antenne et les flèches bleues la densité de courant à la surface du joint. En couleur rouge est représentée l'amplitude du champ magnétique micro-onde créé par ces courants, projetée sur la direction perpendiculaire à la surface du joint. L'échelle de couleur est la même pour les deux configurations. Vue la géométrie, c'est cette direction qui est prise par le champ magnétique généré par les courants. Avec les paramètres de la simulation utilisés ici, on obtient une amplitude de champ magnétique micro-onde au centre du trou du joint de l'ordre de 10  $\mu\text{T}$  pour le joint non-fendu et de l'ordre de 500  $\mu\text{T}$  pour le joint fendu. Cette amplification par un facteur x50 est probablement sous-estimée par rapport à la situation réelle à cause de l'exagération du diamètre du trou du joint utilisée pour réaliser la simulation.

Précisons que plusieurs éléments et paramètres utilisés dans cette simulation sont approximatifs. Notamment, l'injection de courant par un port d'entrée et le contact du port d'entrée avec l'antenne sont probablement assez différents dans la réalité. De même, dans notre expérience, l'antenne forme un court-circuit à l'extrémité d'un câble coaxial, alors que dans la simulation tout le courant injecté ressort par un port de sortie. Ainsi les résultats sont essentiellement qualitatifs, mais montrent bien la très forte amplification du champ micro-onde lors de l'utilisation d'un joint fendu. Pour faire une détermination quantitative de cette amplification, il serait préférable de la mesurer expérimentalement, par exemple en effectuant une mesure d'oscillations de Rabi à l'aide des centres NV : la période de ces oscillations est en effet proportionnelle à l'intensité du champ micro-onde utilisé pour exciter les centres NV. Quoiqu'il en soit, l'outil de simulation COMSOL permet de tester différentes géométries rapidement, ce qui est intéressant pour optimiser l'excitation micro-onde des centres NV à l'intérieur de la DAC.



**FIGURE E.2 :** (a) Résultats d'une simulation COMSOL effectuée sur un joint métallique non-fendu. Les courants électriques sont représentés par des flèches rouges. On observe à la fois les courants se propageant dans l'antenne et les courants induits se propageant dans le joint, lesquels circulent en sens inverse par rapport aux courants dans l'antenne. L'amplitude du champ magnétique micro-onde créé par ces courants, calculée sur un plan de coupe dans le plan du joint, est représentée en couleur rouge. Dans cette configuration, un champ non-nul est observé uniquement à l'extérieur du joint, entre les deux fils de l'antenne. (b) Représentation schématique des résultats de la simulation. Les courants induits sont colorés en bleu pour améliorer la clarté. (c) Résultats d'une simulation COMSOL effectuée sur un joint fendu. Dans cette configuration, le courant induit dans le joint s'adapte à la géométrie du joint et tourne autour du trou, dans le même sens que le courant circulant dans l'antenne. Le champ micro-onde est alors amplifié à l'intérieur du trou du joint. (d) Représentation schématique des résultats de la simulation montrant cet effet d'addition.

La simulation COMSOL nous a également permis de vérifier l'effet sur le champ micro-onde de la bille de fer étudiée dans le chapitre 4 décrivant l'étude de la transition  $\alpha$  et  $\epsilon$ . La figure E.3 montre que le même phénomène de courants induits, cette fois-ci à la surface de la bille de fer, engendre la création d'un champ magnétique opposé qui mène à une diminution de l'intensité totale du champ micro-onde au voisinage de la bille. C'est cet effet qui est le principal responsable de la diminution du contraste ODMR qui est observée expérimentalement au-dessus de la bille de fer dans le chapitre 4.



**FIGURE E.3 : Résultats d'une simulation COMSOL effectuée dans une configuration avec un joint fendu, en incluant une bille de fer au centre de la chambre expérimentale. Les courants induits à la surface de la bille sont représentés par des flèches rouges. L'intensité du champ magnétique micro-onde est indiquée sur une échelle allant du bleu au rouge en passant par un champ nul représenté en blanc. (a) Représentation d'ensemble. (b)-(d) Zoom sur la zone proche de la bille. Le plan de représentation du champ micro-onde est pris à des distances variables de la bille, allant d'une situation approchant la distance réelle entre la bille et les centres NV pour la figure b jusqu'au contact avec la bille pour la figure d.**







# Bibliographie

- [1] W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, and N. W. Ashcroft. “The Chemical Imagination at Work in Very Tight Places.” *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 3620 (2007). (cité page [9](#))
- [2] C. Bosch. “The Development of the Chemical High Pressure Method During the Establishment of the New Ammonia Industry : Nobel Lecture.” Oslo, Suède (1932). (cité page [9](#))
- [3] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf. “Man-Made Diamonds.” *Nature*, **176**, 51 (1955). (cité page [9](#))
- [4] R. M. Hazen. *The Diamond Makers*. Cambridge University Press (1999). ISBN 0-521-65474-2. (cité page [9](#))
- [5] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg, and E. N. Bunting. “Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres.” *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, **63A**, 55 (1959). (cité pages [9](#), [16](#))
- [6] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski. “Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers.” *Science, New Series*, **276**, 2012 (1997). (cité pages [10](#), [32](#))
- [7] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin. “Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond.” *Nature*, **455**, 644 (2008). (cité page [10](#))
- [8] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. “Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions.” *Nature*, **455**, 648 (2008). (cité page [10](#))

- 
- [9] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, and V. Jacques. “Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond.” *Reports on Progress in Physics*, **77**, 056503 (2014). (cité pages [10](#), [32](#), [35](#), [36](#))
- [10] H.-K. Mao, X.-J. Chen, Y. Ding, B. Li, and L. Wang. “Solids, liquids, and gases under high pressure.” *Reviews of Modern Physics*, **90**, 015007 (2018). (cité pages [16](#), [23](#))
- [11] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin. “Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system.” *Nature*, **525**, 73 (2015). (cité pages [16](#), [24](#), [26](#), [122](#), [124](#), [127](#))
- [12] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, and M. I. Erements. “Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures.” *Nature*, **569**, 528 (2019). (cité pages [16](#), [24](#), [122](#), [124](#), [127](#))
- [13] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley. “Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures.” *Physical Review Letters*, **122**, 027001 (2019). (cité pages [16](#), [24](#), [122](#), [124](#), [127](#))
- [14] E. Wigner and H. B. Huntington. “On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen.” *The Journal of Chemical Physics*, **3**, 764 (1935). (cité pages [16](#), [126](#))
- [15] P. Loubeyre, F. Occelli, and P. Dumas. “Observation of a first order phase transition to metal hydrogen near 425 GPa.” *arXiv:1906.05634* (2019). (cité pages [16](#), [23](#), [126](#))
- [16] L. P. Gor’kov and V. Z. Kresin. “*Colloquium* : High pressure and road to room temperature superconductivity.” *Reviews of Modern Physics*, **90**, 011001 (2018). (cité page [16](#))
- [17] J.-A. Xu, H.-K. Mao, R. J. Hemley, and E. Hines. “The moissanite anvil cell: A new tool for high-pressure research.” *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 11543 (2002). (cité page [17](#))
- [18] A. Dewaele, P. Loubeyre, F. Occelli, O. Marie, and M. Mezouar. “Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures.” *Nature Communications*, **9**, 2913 (2018). (cité pages [18](#), [19](#))
- [19] Z. Jenei, E. F. O’Bannon, S. T. Weir, H. Cynn, M. J. Lipp, and W. J. Evans. “Single crystal toroidal diamond anvils for high pressure experiments beyond 5 megabar.” *Nature Communications*, **9**, 3563 (2018). (cité page [18](#))
- [20] R. Boehler and K. De Hantsetters. “New anvil designs in diamond-cells.” *High Pressure Research*, **24**, 391 (2004). (cité page [18](#))
- [21] R. Letoullec, J. P. Pinceaux, and P. Loubeyre. “The membrane diamond anvil cell: A new device for generating continuous pressure and temperature variations.” *High Pressure Research*, **1**, 77 (1988). (cité page [18](#))

- [22] Almax easyLab. <https://www.almax-easylab.com>. (cité page 20)
- [23] B. Guigue. *Structure et propriétés magnétiques de quelques super-hydrures sous pression : recherche d'un supraconducteur à TC ambiante et de similarités avec l'hydrogène métallique*. Thèse de Doctorat (2019). (cité pages 21, 22, 125)
- [24] P. I. Dorogokupets and A. R. Oganov. "Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semiempirical description of shock-wave, ultrasonic, x-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures." *Physical Review B*, **75**, 024115 (2007). (cité page 22)
- [25] J.-P. Rueff and A. Shukla. "Inelastic x-ray scattering by electronic excitations under high pressure." *Reviews of Modern Physics*, **82**, 847 (2010). (cité page 23)
- [26] O. Mathon, F. Baudalet, J.-P. Itié, S. Pasternak, A. Polian, and S. Pascarelli. "XMCD under pressure at the Fe *K* edge on the energy-dispersive beamline of the ESRF." *Journal of Synchrotron Radiation*, **11**, 423 (2004). (cité page 23)
- [27] R. Torchio, Y. O. Kvashnin, S. Pascarelli, O. Mathon, C. Marini, L. Genovese, P. Bruno, G. Garbarino, A. Dewaele, F. Occelli, and P. Loubeyre. "X-Ray Magnetic Circular Dichroism Measurements in Ni up to 200 GPa: Resistant Ferromagnetism." *Physical Review Letters*, **107**, 237202 (2011). (cité page 23)
- [28] T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakaki, and M. Seto. "Development of an energy-domain  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectrometer using synchrotron radiation and its application to ultrahigh-pressure studies with a diamond anvil cell." *Journal of Synchrotron Radiation*, **16**, 723 (2009). (cité page 24)
- [29] Q. Wei, C. McCammon, and S. A. Gilder. "High-Pressure Phase Transition of Iron: A Combined Magnetic Remanence and Mössbauer Study." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **18**, 4646 (2017). (cité pages 24, 26, 112)
- [30] I. Troyan, A. Gavriluk, R. Ruffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A. P. Drozdov, and M. I. Erements. "Observation of superconductivity in hydrogen sulfide from nuclear resonant scattering." *Science*, **351**, 1303 (2016). (cité page 24)
- [31] M. Debessai, J. J. Hamlin, and J. S. Schilling. "Comparison of the pressure dependences of  $T_c$  in the trivalent d-electron superconductors Sc, Y, La, and Lu up to megabar pressures." *Physical Review B*, **78**, 064519 (2008). (cité page 25)
- [32] M. P. Raphael, M. E. Reeves, and E. F. Skelton. "Nonlinear response of type II superconductors: A new method of measuring the pressure dependence of the transition temperature  $T_c(P)$ ." *Review of Scientific Instruments*, **69**, 1451 (1998). (cité page 25)
- [33] D. D. Jackson, C. Aracne-Ruddle, V. Malba, S. T. Weir, S. A. Catledge, and Y. K. Vohra. "Magnetic susceptibility measurements at high pressure using designer diamond anvils." *Review of Scientific Instruments*, **74**, 2467 (2003). (cité page 25)

- 
- [34] P. L. Alireza and S. R. Julian. “Susceptibility measurements at high pressures using a microcoil system in an anvil cell.” *Review of Scientific Instruments*, **74**, 4728 (2003). (cité page [25](#))
- [35] K. Y. Yip, K. O. Ho, K. Y. Yu, Y. Chen, W. Zhang, S. Kasahara, Y. Mizukami, T. Shibauchi, Y. Matsuda, S. K. Goh, and S. Yang. “Measuring magnetic field texture in correlated electron systems under extreme conditions.” *Science*, **366**, 1355 (2019). (cité pages [25](#), [26](#), [131](#))
- [36] P. L. Alireza, S. Barakat, A.-M. Cumberlidge, G. Lonzarich, F. Nakamura, and Y. Maeno. “Developments on Susceptibility and Magnetization Measurements under High Hydrostatic Pressure.” *Journal of the Physical Society of Japan*, **76**, 216 (2007). (cité page [26](#))
- [37] P. L. Alireza and G. G. Lonzarich. “Miniature anvil cell for high-pressure measurements in a commercial superconducting quantum interference device magnetometer.” *Review of Scientific Instruments*, **80**, 023906 (2009). (cité page [26](#))
- [38] A. Marizy, B. Guigue, F. Occelli, B. Leridon, and P. Loubeyre. “A symmetric miniature diamond anvil cell for magnetic measurements on dense hydrides in a SQUID magnetometer.” *High Pressure Research*, **37**, 465 (2017). (cité pages [26](#), [27](#))
- [39] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and L. C. Hollenberg. “The nitrogen-vacancy colour centre in diamond.” *Physics Reports*, **528**, 1 (2013). (cité pages [32](#), [63](#))
- [40] M. V. G. Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin. “Quantum Register Based on Individual Electronic and Nuclear Spin Qubits in Diamond.” *Science*, **316**, 1312 (2007). (cité page [32](#))
- [41] P. Neumann, R. Kolesov, B. Naydenov, J. Beck, F. Rempp, M. Steiner, V. Jacques, G. Balasubramanian, M. L. Markham, D. J. Twitchen, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Twamley, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. “Quantum register based on coupled electron spins in a room-temperature solid.” *Nature Physics*, **6**, 249 (2010). (cité page [32](#))
- [42] L. Robledo, L. Childress, H. Bernien, B. Hensen, P. F. A. Alkemade, and R. Hanson. “High-fidelity projective read-out of a solid-state spin quantum register.” *Nature*, **477**, 574 (2011). (cité page [32](#))
- [43] G. D. Fuchs, G. Burkard, P. V. Klimov, and D. D. Awschalom. “A quantum memory intrinsic to single nitrogen–vacancy centres in diamond.” *Nature Physics*, **7**, 789 (2011). (cité page [32](#))
- [44] G. Kucsko, P. C. Maurer, N. Y. Yao, M. Kubo, H. J. Noh, P. K. Lo, H. Park, and M. D. Lukin. “Nanometre-scale thermometry in a living cell.” *Nature*, **500**, 54 (2013). (cité page [32](#))

- [45] M. Fukami, C. Yale, P. Andrich, X. Liu, F. Heremans, P. Nealey, and D. Awschalom. “All-Optical Cryogenic Thermometry Based on Nitrogen-Vacancy Centers in Nanodiamonds.” *Physical Review Applied*, **12**, 014042 (2019). (cité page 32)
- [46] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. “Electric-field sensing using single diamond spins.” *Nature Physics*, **7**, 459 (2011). (cité page 32)
- [47] P. Wang, Z. Yuan, P. Huang, X. Rong, M. Wang, X. Xu, C. Duan, C. Ju, F. Shi, and J. Du. “High-resolution vector microwave magnetometry based on solid-state spins in diamond.” *Nature Communications*, **6**, 6631 (2015). (cité page 32)
- [48] L. Shao, R. Liu, M. Zhang, A. V. Shneidman, X. Audier, M. Markham, H. Dhillon, D. J. Twitchen, Y.-F. Xiao, and M. Loncar. “Wide-Field Optical Microscopy of Microwave Fields Using Nitrogen-Vacancy Centers in Diamonds.” *Advanced Optical Materials*, **4**, 1075 (2016). (cité page 32)
- [49] A. Horsley, P. Appel, J. Wolters, J. Achard, A. Tallaire, P. Maletinsky, and P. Treutlein. “Microwave Device Characterization Using a Widefield Diamond Microscope.” *Physical Review Applied*, **10**, 044039 (2018). (cité pages 32, 55)
- [50] M. Chipaux, L. Toraille, C. Larat, L. Morvan, S. Pezzagna, J. Meijer, and T. Debuisschert. “Wide bandwidth instantaneous radio frequency spectrum analyzer based on nitrogen vacancy centers in diamond.” *Applied Physics Letters*, **107**, 233502 (2015). (cité page 32)
- [51] D. A. Broadway, B. C. Johnson, M. S. J. Barson, S. E. Lillie, N. Dontschuk, D. J. McCloskey, A. Tsai, T. Teraji, D. A. Simpson, A. Stacey, J. C. McCallum, J. E. Bradby, M. W. Doherty, L. C. L. Hollenberg, and J.-P. Tetienne. “Microscopic Imaging of the Stress Tensor in Diamond Using in Situ Quantum Sensors.” *Nano Letters*, **19**, 4543 (2019). (cité pages 32, 46)
- [52] P. Kehayias, M. J. Turner, R. Trubko, J. M. Schloss, C. A. Hart, M. Wesson, D. R. Glenn, and R. L. Walsworth. “Imaging crystal stress in diamond using ensembles of nitrogen-vacancy centers.” *arXiv:1908.09904* (2019). (cité pages 32, 46)
- [53] C. L. Degen. “Scanning magnetic field microscope with a diamond single-spin sensor.” *Applied Physics Letters*, **92**, 243111 (2008). (cité page 32)
- [54] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, and M. D. Lukin. “High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution.” *Nature Physics*, **4**, 810 (2008). (cité pages 32, 37)
- [55] M. Chipaux, A. Tallaire, J. Achard, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques, J.-F. Roch, and T. Debuisschert. “Magnetic imaging with an ensemble of nitrogen-vacancy centers in diamond.” *The European Physical Journal D*, **69**, 166 (2015). (cité pages 32, 43, 47)

- 
- [56] D. R. Glenn, R. R. Fu, P. Kehayias, D. Le Sage, E. A. Lima, B. P. Weiss, and R. L. Walsworth. “Micrometer-scale magnetic imaging of geological samples using a quantum diamond microscope.” *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **18**, 3254 (2017). (cité pages 32, 44)
- [57] L. P. McGuinness, Y. Yan, A. Stacey, D. A. Simpson, L. T. Hall, D. Maclaurin, S. Praver, P. Mulvaney, J. Wrachtrup, F. Caruso, R. E. Scholten, and L. C. L. Hollenberg. “Quantum measurement and orientation tracking of fluorescent nanodiamonds inside living cells.” *Nature Nanotechnology*, **6**, 358 (2011). (cité page 32)
- [58] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, and C. L. Degen. “Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology.” *Annual Review of Physical Chemistry*, **65**, 83 (2014). (cité page 32)
- [59] A. Nowodzinski, M. Chipaux, L. Toraille, V. Jacques, J.-F. Roch, and T. Debuisschert. “Nitrogen-Vacancy centers in diamond for current imaging at the redistributive layer level of Integrated Circuits.” *Microelectronics Reliability*, **55**, 1549 (2015). (cité page 32)
- [60] S. E. Lillie, N. Dontschuk, D. A. Broadway, D. L. Creedon, L. C. Hollenberg, and J.-P. Tetienne. “Imaging Graphene Field-Effect Transistors on Diamond Using Nitrogen-Vacancy Microscopy.” *Physical Review Applied*, **12**, 024018 (2019). (cité pages 32, 44)
- [61] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, and L. C. L. Hollenberg. “The negatively charged nitrogen-vacancy centre in diamond: The electronic solution.” *New Journal of Physics*, **13**, 025019 (2011). (cité page 32)
- [62] J. R. Maze, A. Gali, E. Togan, Y. Chu, A. Trifonov, E. Kaxiras, and M. D. Lukin. “Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: The group theoretic approach.” *New Journal of Physics*, **13**, 025025 (2011). (cité pages 32, 33)
- [63] A. Alkauskas, B. B. Buckley, D. D. Awschalom, and 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). (cité page 32)
- [64] L. Rondin. *Réalisation d’un magnétomètre à centre coloré NV du diamant*. Thèse de Doctorat (2013). (cité pages 33, 37, 139)
- [65] N. B. Manson, J. P. Harrison, and M. J. Sellars. “Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics.” *Physical Review B*, **74**, 104303 (2006). (cité page 34)
- [66] A. Dréau, J.-R. Maze, M. Lesik, J.-F. Roch, and V. Jacques. “High-resolution spectroscopy of single NV defects coupled with nearby  $^{13}\text{C}$  nuclear spins in diamond.” *Physical Review B*, **85**, 134107 (2012). (cité page 35)

- [67] M. W. Doherty, F. Dolde, H. Fedder, F. Jelezko, J. Wrachtrup, N. B. Manson, and L. C. L. Hollenberg. “Theory of the ground-state spin of the NV - center in diamond.” *Physical Review B*, **85**, 205203 (2012). (cité page [35](#))
- [68] M. Lesik. *Engineering of NV Color Centers in Diamond for Their Applications in Quantum Information and Magnetometry*. Thèse de Doctorat (2015). (cité page [36](#))
- [69] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, C. Santori, K.-M. C. Fu, P. E. Barclay, R. G. Beausoleil, H. Linget, J. F. Roch, F. Treussart, S. Chemerisov, W. Gawlik, and D. Budker. “Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications.” *Physical Review B*, **80**, 115202 (2009). (cité page [37](#))
- [70] M. Lesik, J.-P. Tetienne, A. Tallaire, J. Achard, V. Mille, A. Gicquel, J.-F. Roch, and V. Jacques. “Perfect preferential orientation of nitrogen-vacancy defects in a synthetic diamond sample.” *Applied Physics Letters*, **104**, 113107 (2014). (cité page [38](#))
- [71] J. Michl, T. Teraji, S. Zaiser, I. Jakobi, G. Waldherr, F. Dolde, P. Neumann, M. W. Doherty, N. B. Manson, J. Isoya, and J. Wrachtrup. “Perfect alignment and preferential orientation of nitrogen-vacancy centers during chemical vapor deposition diamond growth on (111) surfaces.” *Applied Physics Letters*, **104**, 102407 (2014). (cité page [38](#))
- [72] S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, and A. Zaitsev. “Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks.” *New Journal of Physics*, **13**, 035024 (2011). (cité page [41](#))
- [73] S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and J. Meijer. “Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond.” *New Journal of Physics*, **12**, 065017 (2010). (cité pages [41](#), [72](#))
- [74] A. Dréau, M. Lesik, L. Rondin, P. Spinicelli, O. Arcizet, J.-F. Roch, and V. Jacques. “Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced dc magnetic field sensitivity.” *Physical Review B*, **84**, 195204 (2011). (cité pages [41](#), [42](#), [46](#))
- [75] A. M. Wojciechowski, M. Karadas, A. Huck, C. Osterkamp, S. Jankuhn, J. Meijer, F. Jelezko, and U. L. Andersen. “Contributed Review: Camera-limits for wide-field magnetic resonance imaging with a nitrogen-vacancy spin sensor.” *Review of Scientific Instruments*, **89**, 031501 (2018). (cité page [42](#))
- [76] D. R. Glenn, D. B. Bucher, J. Lee, M. D. Lukin, H. Park, and R. L. Walsworth. “High-resolution magnetic resonance spectroscopy using a solid-state spin sensor.” *Nature*, **555**, 351 (2018). (cité page [43](#))
- [77] F. Münzhuber, J. Kleinlein, T. Kiessling, and L. W. Molenkamp. “Polarization-assisted Vector Magnetometry in Zero Bias Field with an Ensemble of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond.” *arXiv:1701.01089* (2017). (cité pages [44](#), [49](#))



- 
- [78] M. P. Backlund, P. Kehayias, and R. L. Walsworth. “Diamond-Based Magnetic Imaging with Fourier Optical Processing.” *Physical Review Applied*, **8**, 054003 (2017). (cité pages 44, 51)
- [79] S. Kitazawa, Y. Matsuzaki, S. Saijo, K. Kakuyanagi, S. Saito, and J. Ishi-Hayase. “Vector-magnetic-field sensing via multifrequency control of nitrogen-vacancy centers in diamond.” *Physical Review A*, **96**, 042115 (2017). (cité page 44)
- [80] J. M. Schloss, J. F. Barry, M. J. Turner, and R. L. Walsworth. “Simultaneous Broadband Vector Magnetometry Using Solid-State Spins.” *Physical Review Applied*, **10**, 034044 (2018). (cité pages 44, 51)
- [81] H. Clevenson, L. M. Pham, C. Teale, K. Johnson, D. Englund, and D. Braje. “Robust high-dynamic-range vector magnetometry with nitrogen-vacancy centers in diamond.” *Applied Physics Letters*, **112**, 252406 (2018). (cité pages 44, 51)
- [82] J. M. McCoe, R. W. Gille, B. Nasr, J.-P. Tetienne, L. T. Hall, D. A. Simpson, and L. C. L. Hollenberg. “Rapid, High-Resolution Magnetic Microscopy of Single Magnetic Microbeads.” *Small*, **15**, 1805159 (2019). (cité page 44)
- [83] D. J. McCloskey, N. Donschuk, D. A. Broadway, A. Nadarajah, A. Stacey, J.-P. Tetienne, L. C. L. Hollenberg, S. Prawer, and D. A. Simpson. “Enhanced wide-field quantum sensing with nitrogen-vacancy ensembles using diamond nanopillar arrays.” *arXiv:1902.02464* (2019). (cité page 44)
- [84] E. V. Levine, M. J. Turner, P. Kehayias, C. A. Hart, N. Langellier, R. Trubko, D. R. Glenn, R. R. Fu, and R. L. Walsworth. “Principles and techniques of the quantum diamond microscope.” *Nanophotonics* (2019). (cité page 44)
- [85] S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, D. J. Twitchen, and J. M. Baker. “Hyperfine interaction in the ground state of the negatively charged nitrogen vacancy center in diamond.” *Physical Review B*, **79**, 075203 (2009). (cité page 46)
- [86] B. Smeltzer, J. McIntyre, and L. Childress. “Robust control of individual nuclear spins in diamond.” *Physical Review A*, **80**, 050302 (2009). (cité page 46)
- [87] N. Mizuochi, P. Neumann, F. Rempp, J. Beck, V. Jacques, P. Siyushev, K. Nakamura, D. J. Twitchen, H. Watanabe, S. Yamasaki, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. “Coherence of single spins coupled to a nuclear spin bath of varying density.” *Physical Review B*, **80**, 041201 (2009). (cité page 46)
- [88] M. Chipaux. *Ensembles de Centres Azote-Lacune Du Diamant Pour La Cartographie de Champs Magnétiques à l'échelle Microscopique et l'analyse de Spectres de Signaux Dans Le Domaine Hyperfréquence*. Thèse de Doctorat (2014). (cité page 47)
- [89] L. Toraille, K. Aïzel, É. Balloul, C. Vicario, C. Monzel, M. Coppey, E. Secret, J.-M. Siaugue, J. Sampaio, S. Rohart, N. Vernier, L. Bonnemay, T. Debuisschert, L. Rondin, J.-

- F. Roch, and M. Dahan. “Optical Magnetometry of Single Biocompatible Micromagnets for Quantitative Magnetogenetic and Magnetomechanical Assays.” *Nano Letters*, **18**, 7635 (2018). (cité page 50)
- [90] J. Dobson. “Remote control of cellular behaviour with magnetic nanoparticles.” *Nature Nanotechnology*, **3**, 139 (2008). (cité page 50)
- [91] F. Pinaud, S. Clarke, A. Sittner, and M. Dahan. “Probing cellular events, one quantum dot at a time.” *Nature Methods*, **7**, 275 (2010). (cité page 50)
- [92] L. Bonnemay, C. Hoffmann, and Z. Gueroui. “Remote control of signaling pathways using magnetic nanoparticles.” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, **7**, 342 (2015). (cité page 50)
- [93] Q. Pankhurst, J. Connolly, S. Jones, and J. Dobson. “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, R167 (2003). (cité page 50)
- [94] C. Wu, Y. Shen, M. Chen, K. Wang, Y. Li, and Y. Cheng. “Recent Advances in Magnetic-Nanomaterial-Based Mechanotransduction for Cell Fate Regulation.” *Advanced Materials*, **30**, 1705673 (2018). (cité page 50)
- [95] C. Monzel, C. Vicario, J. Piehler, M. Coppey, and M. Dahan. “Magnetic control of cellular processes using biofunctional nanoparticles.” *Chemical Science*, **8**, 7330 (2017). (cité page 50)
- [96] F. Etoc, D. Lisse, Y. Bellaiche, J. Piehler, M. Coppey, and M. Dahan. “Subcellular control of Rac-GTPase signalling by magnetogenetic manipulation inside living cells.” *Nature Nanotechnology*, **8**, 193 (2013). (cité page 50)
- [97] D. Seo, K. M. Southard, J.-W. Kim, H. J. Lee, J. Farlow, J.-U. Lee, D. B. Litt, T. Haas, A. P. Alivisatos, J. Cheon, Z. J. Gartner, and Y.-W. Jun. “A Mechanogenetic Toolkit for Interrogating Cell Signaling in Space and Time.” *Cell*, **165**, 1507 (2016). (cité page 50)
- [98] A. H. de Vries, B. E. Krenn, R. van Driel, and J. S. Kanger. “Micro Magnetic Tweezers for Nanomanipulation Inside Live Cells.” *Biophysical Journal*, **88**, 2137 (2005). (cité page 50)
- [99] P. Tseng, D. Di Carlo, and J. W. Judy. “Rapid and Dynamic Intracellular Patterning of Cell-Internalized Magnetic Fluorescent Nanoparticles.” *Nano Letters*, **9**, 3053 (2009). (cité page 50)
- [100] P. Tseng, J. W. Judy, and D. Di Carlo. “Magnetic nanoparticle-mediated massively parallel mechanical modulation of single-cell behavior.” *Nature Methods*, **9**, 1113 (2012). (cité pages 50, 51)
- [101] S. Rampini, P. Li, and G. U. Lee. “Micromagnet arrays enable precise manipulation of individual biological analyte–superparamagnetic bead complexes for separation and sensing.” *Lab on a Chip*, **16**, 3645 (2016). (cité page 50)

- 
- [102] E. Schäffer, S. F. Nørrelykke, and J. Howard. “Surface Forces and Drag Coefficients of Microspheres near a Plane Surface Measured with Optical Tweezers.” *Langmuir*, **23**, 3654 (2007). (cité page 51)
- [103] D. Le Roy, G. Shaw, R. Haettel, K. Hasselbach, F. Dumas-Bouchiat, D. Givord, and N. M. Dempsey. “Fabrication and characterization of polymer membranes with integrated arrays of high performance micro-magnets.” *Materials Today Communications*, **6**, 50 (2016). (cité page 51)
- [104] M. Barthelmeß, C. Pels, A. Thieme, and G. Meier. “Stray fields of domains in permalloy microstructures—Measurements and simulations.” *Journal of Applied Physics*, **95**, 5641 (2004). (cité page 51)
- [105] R. P. Cowburn. “Property variation with shape in magnetic nanoelements.” *Journal of Physics D: Applied Physics*, **33**, R1 (2000). (cité page 54)
- [106] Quantum Design-MPMS3 User’s Guide. <https://www.qdusa.com/products/mpms3.html>. (cité page 54)
- [107] J.-P. Tetienne, L. Rondin, P. Spinicelli, M. Chipaux, T. Debuisschert, J.-F. Roch, and V. Jacques. “Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: An application to qualitative all-optical magnetic imaging.” *New Journal of Physics*, **14**, 103033 (2012). (cité pages 55, 64, 95)
- [108] evico magnetics. <http://www.evico-magnetics.de>. (cité page 56)
- [109] J. L. Webb, J. D. Clement, L. Troise, S. Ahmadi, G. J. Johansen, A. Huck, and U. L. Andersen. “Nanotesla sensitivity magnetic field sensing using a compact diamond nitrogen-vacancy magnetometer.” *Applied Physics Letters*, **114**, 231103 (2019). (cité page 58)
- [110] M. W. Doherty, V. V. Struzhkin, D. A. Simpson, L. P. McGuinness, Y. Meng, A. Stacey, T. J. Karle, R. J. Hemley, N. B. Manson, L. C. L. Hollenberg, and S. Prawer. “Electronic Properties and Metrology Applications of the Diamond NV<sup>-</sup> Center under Pressure.” *Physical Review Letters*, **112**, 047601 (2014). (cité pages 62, 66, 67, 68, 69, 70, 153)
- [111] J. Teissier, A. Barfuss, P. Appel, E. Neu, and P. Maletinsky. “Strain Coupling of a Nitrogen-Vacancy Center Spin to a Diamond Mechanical Oscillator.” *Physical Review Letters*, **113**, 020503 (2014). (cité pages 62, 66, 71)
- [112] M. S. J. Barson, P. Peddibhotla, P. Ovarthaiyapong, K. Ganesan, R. L. Taylor, M. Gebert, Z. Mielens, B. Koslowski, D. A. Simpson, L. P. McGuinness, J. McCallum, S. Prawer, S. Onoda, T. Ohshima, A. C. Bleszynski Jayich, F. Jelezko, N. B. Manson, and M. W. Doherty. “Nanomechanical Sensing Using Spins in Diamond.” *Nano Letters*, **17**, 1496 (2017). (cité pages 62, 63, 66)

- [113] P. Udvarhelyi, V. O. Shkolnikov, A. Gali, G. Burkard, and A. Pályi. “Spin-strain interaction in nitrogen-vacancy centers in diamond.” *Physical Review B*, **98**, 075201 (2018). (cité pages [62](#), [66](#))
- [114] M. S. J. Barson. *The Mechanical and Thermal Properties of the Nitrogen-Vacancy Centre in Diamond*. Thèse de Doctorat (2018). (cité pages [63](#), [153](#))
- [115] P. Ouartchaiyapong, K. W. Lee, B. A. Myers, and A. C. B. Jayich. “Dynamic strain-mediated coupling of a single diamond spin to a mechanical resonator.” *Nature Communications*, **5**, 4429 (2014). (cité page [66](#))
- [116] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard, and D. Budker. “Temperature Dependence of the Nitrogen-Vacancy Magnetic Resonance in Diamond.” *Physical Review Letters*, **104**, 070801 (2010). (cité page [67](#))
- [117] T. Plakhotnik, M. W. Doherty, J. H. Cole, R. Chapman, and N. B. Manson. “All-Optical Thermometry and Thermal Properties of the Optically Detected Spin Resonances of the NV<sup>-</sup> Center in Nanodiamond.” *Nano Letters*, **14**, 4989 (2014). (cité page [67](#))
- [118] M. Kobayashi and Y. Nisida. “High Pressure Effects on Photoluminescence Spectra of Color Centers in Diamond.” *Japanese Journal of Applied Physics*, **32**, 279 (1993). (cité page [68](#))
- [119] B. Deng, R. Q. Zhang, and X. Q. Shi. “New insight into the spin-conserving excitation of the negatively charged nitrogen-vacancy center in diamond.” *Scientific Reports*, **4**, 5144 (2015). (cité page [68](#))
- [120] N. Aslam, G. Waldherr, P. Neumann, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. “Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection.” *New Journal of Physics*, **15**, 013064 (2013). (cité pages [69](#), [70](#))
- [121] M.-M. Yao, T.-Y. Zhu, and D.-J. Shu. “Effects of external stress field on the charge stability of nitrogen vacancy centers in diamond.” *Applied Physics Letters*, **111**, 042108 (2017). (cité page [70](#))
- [122] E. Bourgeois, A. Jarmola, P. Siyushev, M. Gulka, J. Hruby, F. Jelezko, D. Budker, and M. Nesladek. “Photoelectric detection of electron spin resonance of nitrogen-vacancy centres in diamond.” *Nature Communications*, **6**, 8577 (2015). (cité page [70](#))
- [123] M. Romanova. *Theoretical Study of the Many-Body Electronic States of Defects in Diamond: The Case of the NV Center under High Pressure*. Thèse de Doctorat (2019). (cité page [70](#))
- [124] M. Lesik, P. Spinicelli, S. Pezzagna, P. Happel, V. Jacques, O. Salord, B. Rasser, A. Delobbe, P. Sudraud, A. Tallaire, J. Meijer, and J.-F. Roch. “Maskless and targeted creation of arrays of colour centres in diamond using focused ion beam technology.” *Physica Status Solidi A*, **210**, 2055 (2013). (cité page [72](#))

- 
- [125] J. Renaud. *Application Des Faisceaux d'ions Focalisés à La Création de Centres NV Du Diamant. Caractérisation de Ces Faisceaux d'ions Issus d'une Source Plasma*. Thèse de Doctorat (2019). (cité page 72)
- [126] J. Botsoa, T. Sauvage, M.-P. Adam, P. Desgardin, E. Leoni, B. Courtois, F. Treussart, and M.-F. Barthe. “Optimal conditions for NV<sup>-</sup> center formation in type-1b diamond studied using photoluminescence and positron annihilation spectroscopies.” *Physical Review B*, **84**, 125209 (2011). (cité page 73)
- [127] J. Tisler, G. Balasubramanian, B. Naydenov, R. Kolesov, B. Grotz, R. Reuter, J.-P. Boudou, P. A. Curmi, M. Sennour, A. Thorel, M. Börsch, K. Aulenbacher, R. Erdmann, P. R. Hemmer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. “Fluorescence and Spin Properties of Defects in Single Digit Nanodiamonds.” *ACS Nano*, **3**, 1959 (2009). (cité page 73)
- [128] D. Solli and R. Jeanloz. “Nonmetallic gaskets for ultrahigh pressure diamond-cell experiments.” *Review of Scientific Instruments*, **72**, 2110 (2001). (cité page 75)
- [129] T. Meier and J. Haase. “Anvil cell gasket design for high pressure nuclear magnetic resonance experiments beyond 30 GPa.” *Review of Scientific Instruments*, **86**, 123906 (2015). (cité page 75)
- [130] M. G. Pravica and I. F. Silvera. “Nuclear magnetic resonance in a diamond anvil cell at very high pressures.” *Review of Scientific Instruments*, **69**, 479 (1998). (cité page 75)
- [131] N. Spengler, P. T. While, M. V. Meissner, U. Wallrabe, and J. G. Korvink. “Magnetic Lenz lenses improve the limit-of-detection in nuclear magnetic resonance.” *PLOS ONE*, **12**, e0182779 (2017). (cité page 75)
- [132] T. Meier, N. Wang, D. Mager, J. G. Korvink, S. Petitgirard, and L. Dubrovinsky. “Magnetic flux tailoring through Lenz lenses for ultras-small samples: A new pathway to high-pressure nuclear magnetic resonance.” *Science Advances*, **3**, eaao5242 (2017). (cité pages 75, 78)
- [133] T. Meier, S. Khandarkhaeva, S. Petitgirard, T. Körber, E. Rössler, and L. Dubrovinsky. “NMR close to Mega-Bar Pressures.” *arXiv:1803.05472* (2018). (cité pages 75, 78)
- [134] L. G. Steele, M. Lawson, M. Onyszczak, B. T. Bush, Z. Mei, A. P. Dioguardi, J. King, A. Parker, A. Pines, S. T. Weir, W. Evans, K. Visbeck, Y. K. Vohra, and N. J. Curro. “Optically detected magnetic resonance of nitrogen vacancies in a diamond anvil cell using designer diamond anvils.” *Applied Physics Letters*, **111**, 221903 (2017). (cité page 78)
- [135] R. Akhmedzhanov, L. Gushchin, N. Nizov, V. Nizov, D. Sobgayda, I. Zelensky, and P. Hemmer. “Microwave-free magnetometry based on cross-relaxation resonances in diamond nitrogen-vacancy centers.” *Physical Review A*, **96**, 013806 (2017). (cité page 79)

- [136] A. Wickenbrock, H. Zheng, L. Bougas, N. Leefer, S. Afach, A. Jarmola, V. M. Acosta, and D. Budker. “Microwave-free magnetometry with nitrogen-vacancy centers in diamond.” *Applied Physics Letters*, **109**, 053505 (2016). (cité page 79)
- [137] W. A. Bassett and E. Huang. “Mechanism of the Body-Centered Cubic-Hexagonal Close-Packed Phase Transition in Iron.” *Science, New Series*, **238**, 780 (1987). (cité pages 88, 110)
- [138] L. Toraille, M. Lesik, T. Plisson, J. Renaud, F. Occelli, M. Schmidt, O. Salord, A. Delobbe, T. Debuisschert, L. Rondin, P. Loubeyre, and J.-F. Roch. “Magnetic measurements on micrometer-sized samples under high pressure using designed NV centers.” *Science*, **366**, 1359 (2019). (cité pages 89, 130)
- [139] S. Hsieh, P. Bhattacharyya, C. Zu, T. Mittiga, T. J. Smart, F. Machado, B. Kobrin, T. O. Höhn, N. Z. Rui, M. Kamrani, S. Chatterjee, S. Choi, M. Zaletel, V. V. Struzhkin, J. E. Moore, V. I. Levitas, R. Jeanloz, and N. Y. Yao. “Imaging stress and magnetism at high pressures using a nanoscale quantum sensor.” *Science*, **366**, 1349 (2019). (cité page 89)
- [140] Alfa Aesar. <https://www.alfa.com/fr/catalog/000170/>. (cité page 89)
- [141] H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell. “Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions.” *Journal of Geophysical Research*, **91**, 4673 (1986). (cité page 90)
- [142] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar. “Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations.” *Physical Review B*, **78**, 104102 (2008). (cité page 90)
- [143] A. Dewaele, C. Denoual, S. Anzellini, F. Occelli, M. Mezouar, P. Cordier, S. Merkel, M. Véron, and E. Rausch. “Mechanism of the  $\alpha - \epsilon$  phase transformation in iron.” *Physical Review B*, **91**, 174105 (2015). (cité page 108)
- [144] A. Monza, A. Meffre, F. Baudelet, J.-P. Rueff, M. d’Astuto, P. Munsch, S. Huotari, S. Lachaize, B. Chaudret, and A. Shukla. “Iron Under Pressure: “Kohn Tweezers” and Remnant Magnetism.” *Physical Review Letters*, **106**, 247201 (2011). (cité pages 110, 112)
- [145] D. Adler. “Mechanisms for Metal-Nonmetal Transitions in Transition-Metal Oxides and Sulfides.” *Reviews of Modern Physics*, **40**, 714 (1968). (cité page 112)
- [146] O. Mathon, F. Baudelet, J. P. Itié, A. Polian, M. d’Astuto, J. C. Chervin, and S. Pascarelli. “Dynamics of the Magnetic and Structural  $\alpha - \epsilon$  Phase Transition in Iron.” *Physical Review Letters*, **93**, 255503 (2004). (cité page 112)
- [147] B. W. Lebert, T. Gorni, M. Casula, S. Klotz, F. Baudelet, J. M. Ablett, T. C. Hansen, A. Juhin, A. Polian, P. Munsch, G. Le Marchand, Z. Zhang, J.-P. Rueff, and M. d’Astuto. “Epsilon iron as a spin-smectic state.” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **116**, 20280 (2019). (cité page 112)

- 
- [148] K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki, and K. Amaya. “Superconductivity in the non-magnetic state of iron under pressure.” *Nature*, **412**, 316 (2001). (cité page 112)
- [149] D. Jaccard, A. Holmes, G. Behr, Y. Inada, and Y. Onuki. “Superconductivity of  $\epsilon$ -Fe: Complete resistive transition.” *Physics Letters A*, **299**, 282 (2002). (cité page 112)
- [150] K. Takemura and A. Dewaele. “Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium.” *Physical Review B*, **78**, 104119 (2008). (cité page 114)
- [151] P. Mangin and R. Kahn. *Superconductivity: An Introduction*. Springer International Publishing (2017). ISBN 978-3-319-50525-1. (cité page 124)
- [152] H. K. Onnes. “Further experiments with liquid helium. H. On the electrical resistance of pure metals etc. VII. The potential difference necessary for the electric current through mercury below  $4^{\circ}19$  K.” *KNAW Proceedings*, **15**, II:1406 (1913). (cité page 123)
- [153] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. “Theory of Superconductivity.” *Physical Review*, **108**, 1175 (1957). (cité page 124)
- [154] J. G. Bednorz and K. Müller. “Possible High Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System.” *Z. Physik B - Condensed Matter*, **64**, 189 (1986). (cité page 124)
- [155] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. “Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure.” *Physical Review Letters*, **58**, 908 (1987). (cité page 124)
- [156] M. A. Subramanian, c. c. Torardi, J. Gopalakrishnan, P. L. Gai, J. C. Calabrese, T. R. Askew, R. B. Flippen, and A. W. Sleight. “Bulk Superconductivity up to 122 K in the Tl-Pb-Sr-Ca-Cu-O System.” *Science*, **242**, 249 (1988). (cité page 124)
- [157] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao. “Superconductivity up to 164 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  ( $m=1, 2$ , and  $3$ ) under quasihydrostatic pressures.” *Physical Review B*, **50**, 4260 (1994). (cité page 124)
- [158] C. Buzea and T. Yamashita. “Review of the superconducting properties of  $\text{MgB}_2$ .” *Superconductor Science and Technology*, **14**, R115 (2001). (cité pages 124, 128, 131)
- [159] V. A. Sidorov, M. Nicklas, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, Y. Bang, A. V. Balatsky, and J. D. Thompson. “Superconductivity and Quantum Criticality in  $\text{CeCoIn}_5$ .” *Physical Review Letters*, **89**, 157004 (2002). (cité page 124)
- [160] N. W. Ashcroft. “Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor?” *Physical Review Letters*, **21**, 1748 (1968). (cité page 126)

- [161] N. W. Ashcroft. “Hydrogen Dominant Metallic Alloys: High Temperature Superconductors?” *Physical Review Letters*, **92**, 187002 (2004). (cité page [126](#))
- [162] L. Boeri. “Understanding Novel Superconductors with Ab Initio Calculations.” Extrait de W. Andreoni and S. Yip, editors, “Handbook of Materials Modeling,” pages 1–41. Springer International Publishing, Cham (2018). ISBN 978-3-319-50257-1. (cité page [126](#))
- [163] J. A. Flores-Livas, L. Boeri, A. Sanna, G. Profeta, R. Arita, and M. Eremets. “A Perspective on Conventional High-Temperature Superconductors at High Pressure: Methods and Materials.” *arXiv:1905.06693* (2019). (cité page [126](#))
- [164] J. E. Gubernatis and T. Lookman. “Machine learning in materials design and discovery: Examples from the present and suggestions for the future.” *Physical Review Materials*, **2**, 120301 (2018). (cité page [126](#))
- [165] F. Capitani, B. Langerome, J.-B. Brubach, P. Roy, A. Drozdov, M. I. Eremets, E. J. Nicol, J. P. Carbotte, and T. Timusk. “Spectroscopic evidence of a new energy scale for superconductivity in H3S.” *Nature Physics*, **13**, 859 (2017). (cité page [127](#))
- [166] P. C. Canfield and G. W. Crabtree. “Magnesium Diboride: Better Late than Never.” *Physics Today*, **56**, 34 (2003). (cité page [128](#))
- [167] V. Moshchalkov, M. Menghini, T. Nishio, Q. H. Chen, A. V. Silhanek, V. H. Dao, L. F. Chibotaru, N. D. Zhigadlo, and J. Karpinski. “Type-1.5 Superconductivity.” *Physical Review Letters*, **102**, 117001 (2009). (cité page [128](#))
- [168] A. Waxman, Y. Schlussel, D. Groswasser, V. M. Acosta, L.-S. Bouchard, D. Budker, and R. Folman. “Diamond magnetometry of superconducting thin films.” *Physical Review B*, **89**, 054509 (2014). (cité page [128](#))
- [169] N. Alfasi, S. Masis, O. Shtempluck, V. Kochetok, and E. Buks. “Diamond magnetometry of Meissner currents in a superconducting film.” *AIP Advances*, **6**, 075311 (2016). (cité page [128](#))
- [170] N. M. Nusran, K. R. Joshi, K. Cho, M. A. Tanatar, W. R. Meier, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, Y. Liu, T. A. Lograsso, and R. Prozorov. “Spatially-resolved study of the Meissner effect in superconductors using NV-centers-in-diamond optical magnetometry.” *New Journal of Physics*, **20**, 043010 (2018). (cité page [128](#))
- [171] Y. Schlussel, T. Lenz, D. Rohner, Y. Bar-Haim, L. Bougas, D. Groswasser, M. Kieschnick, E. Rozenberg, L. Thiel, A. Waxman, J. Meijer, P. Maletinsky, D. Budker, and R. Folman. “Widefield imaging of superconductor vortices with electron spins in diamond.” *Physical Review Applied*, **10**, 034032 (2018). (cité page [128](#))
- [172] Y. Xu, Y. Yu, Y. Y. Hui, Y. Su, J. Cheng, H.-C. Chang, Y. Zhang, Y. R. Shen, and C. Tian. “Mapping Dynamical Magnetic Responses of Ultrathin Micron-Size Supercon-



- 
- ducting Films Using Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond.” *Nano Letters*, **19**, 5697 (2019). (cité page 128)
- [173] K. Joshi, N. Nusran, M. Tanatar, K. Cho, W. Meier, S. Bud’ko, P. Canfield, and R. Prozorov. “Measuring the Lower Critical Field of Superconductors Using Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Optical Magnetometry.” *Physical Review Applied*, **11**, 014035 (2019). (cité page 128)
- [174] V. M. Acosta, L. S. Bouchard, D. Budker, R. Folman, T. Lenz, P. Maletinsky, D. Rohner, Y. Schlüssel, and L. Thiel. “Color Centers in Diamond as Novel Probes of Superconductivity.” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **32**, 85 (2019). (cité page 128)
- [175] Alfa Aesar. <https://www.alfa.com/fr/catalog/088149/>. (cité page 130)
- [176] attocube. <https://www.attocube.com/en>. (cité page 133)
- [177] INNOVENT. <https://www.innovent-jena.de/en>. (cité pages 143, 144)



**Titre :** Utilisation de centres NV comme capteurs de champs magnétiques à haute pression dans des cellules à enclumes de diamant

**Mots clés :** magnétométrie, haute pression, centre NV, cellule à enclumes de diamant

**Résumé :** La pression est un paramètre physique qui modifie les interactions structurales, électroniques et magnétiques dans les matériaux. Créer une très haute pression permet donc la synthèse de nouveaux matériaux, comme par exemple des supraconducteurs ayant des valeurs de température critique record. Ces pressions peuvent être générées au moyen d'une cellule à enclume de diamant (DAC) qui comprime un matériau jusqu'à des pressions de plusieurs centaines de GPa. Il est cependant difficile de caractériser les propriétés magnétiques de matériaux à l'intérieur d'une DAC à cause du très faible volume occupé par l'échantillon et des contraintes techniques. Dans cette thèse, nous proposons d'utiliser une technique de magnétométrie optique fondée sur la résonance de spin électronique de centres colorés NV du diamant qui sont fabriqués à la surface d'une des deux enclumes de la DAC et qui sont ainsi au contact de l'échantillon magnétique à caractériser.

Dans un premier chapitre, nous rappelons le fonctionnement de la DAC et décrivons les techniques de mesures ma-

gnétiques développées pour la physique des hautes pressions. Nous présentons ensuite le principe de la magnétométrie à centres NV et l'appliquons à la mesure de l'aimantation d'un micro-aimant à pression ambiante. La sensibilité de cette mesure atteint celle des magnétomètres à SQUID. Le troisième chapitre discute de la façon dont les contraintes mécaniques modifient la résonance de spin du centre NV, et détaille la manière dont cet effet se combine avec celui dû à un champ magnétique externe. La possibilité de découpler les deux effets nous permet d'observer la transition de phase magnétique du fer autour de 15 à 30 GPa dans le quatrième chapitre. Enfin, le dernier chapitre décrit le contexte et les enjeux liés à la synthèse d'hydrures supraconducteurs à haute température critique. Nous montrons ensuite qu'il est possible de détecter optiquement une phase supraconductrice à l'intérieur d'une DAC en utilisant les centres NV pour observer l'effet Meissner de  $MgB_2$  à une pression de 7 GPa et avec une température critique de 30 K.

**Title:** Using NV centers as high-pressure magnetic sensors inside diamond anvil cells

**Keywords:** magnetometry, high pressure, NV center, diamond anvil cell

**Abstract:** Pressure is a physical variable that alters structural, electronic and magnetic interactions in all materials. Reaching high pressure is thus a way to create new materials such as superconductors with record critical temperatures. High pressures can be enabled through the use of diamond anvil cells (DAC), which can attain pressures of several hundred of GPa. It is however quite a challenge to measure magnetic properties of materials inside a DAC because of the very small sample volume available and of technical constraints. In this PhD thesis, we demonstrate the use of a magnetometry method based on the electronic spin resonance of NV centers in diamond. These NV centers are fabricated directly on top of one of the DAC anvils, which places them in contact with the magnetic sample.

In the first chapter, we describe how the DAC works and we present the different ways of probing magnetic properties that have been developed for high pressure conditions. We then

explain the operating principle of NV magnetometry and use this method to measure the magnetization of a micro-magnet at ambient pressure. The sensitivity of this measure is comparable to that of SQUID magnetometry. In the third chapter, we discuss how mechanical constraints modify the spin resonance of the NV center, and describe how this effect combines with the influence of an external magnetic field. By decoupling these two effects, we can observe the magnetic phase transition of iron around 15 to 30 GPa, which is displayed in the fourth chapter. Finally, the last chapter briefly presents the context and stakes associated with the synthesis of superconducting superhydrides with high critical temperature. We perform an optical detection of a superconducting phase inside a DAC with NV centers through the observation of the Meissner effect in  $MgB_2$  at a pressure of 7 GPa and with a critical temperature of 30 K.

