



HAL
open science

Utilisation des défauts du diamant comme capteurs en conditions extrêmes

Baptiste Vindolet

► **To cite this version:**

Baptiste Vindolet. Utilisation des défauts du diamant comme capteurs en conditions extrêmes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASP040 . tel-03338964

HAL Id: tel-03338964

<https://theses.hal.science/tel-03338964>

Submitted on 9 Sep 2021

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 des défauts du diamant comme capteurs en conditions extrêmes

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n° 572, Ondes et Matière (EDOM)

Spécialité de doctorat : Nanophysique

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, CNRS, LuMIn,
91190, Gif-sur-Yvette, France

Référent : ENS Paris-Saclay

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 30 juin 2021, par

Baptiste Vindolet

Composition du jury :

Vincent Cros Directeur de recherche, Université Paris-Saclay	Président
Remi Geiger Professeur associé, Sorbonne Université	Rapporteur
Alexandre Tallaire Directeur de recherche, Université PSL	Rapporteur
Sandra Ninet Maître de conférence, Sorbonne Université	Examinatrice
Sylvie Paolacci-Riera DGA - Agence de l'innovation de défense	Invitée
Jean-François Roch Professeur des Universités, ENS Paris-Saclay	Directeur
Mete Atatüre Professeur des Universités, Université de Cambridge	Co-directeur
Loïc Rondin Maître de conférence, Université Paris-Saclay	Co-encadrant

Remerciements

Avant d'aborder le contenu de mon manuscrit, j'aimerais écrire ici quelques lignes de remerciements destinées à toutes les personnes qui m'ont grandement aidé durant mes années de thèse. J'ai eu l'occasion de travailler dans différents laboratoires au cours de ces années, entre l'Université Paris-Saclay et le laboratoire Cavendish de Cambridge, ce qui m'a permis de multiplier les rencontres et les échanges scientifiques. J'ai donc pu bénéficier de l'aide et du soutien de nombreuses personnes tout au long de ma thèse.

J'aimerais en premier lieu remercier la DGA pour leur soutien et leur intérêt sur ce sujet, et pour avoir financé ce projet de doctorat en co-direction France – Royaume-Uni. Je remercie Remi Geiger et Alexandre Tallaire qui ont accepté de rapporter mon manuscrit et de participer à ma soutenance de thèse. Merci pour les discussions que nous avons eues ensemble, lors de la soutenance mais aussi en dehors. Je vous remercie pour votre bienveillance et vos retours. J'aimerais également remercier Vincent Cros qui a accepté de présider mon jury de thèse et Sandra Ninet qui a fait partie du jury. Merci pour nos échanges. Je remercie également Sylvie Paolacci-Riera et Philippe Adam de la DGA qui ont assuré le suivi DGA de ma thèse et grâce à qui j'ai pu multiplier les angles d'approche et les discussions autour de mon sujet de thèse.

J'aimerais ensuite remercier Jean-François Roch, mon directeur de thèse, de m'avoir proposé cette thèse qui présentait plusieurs belles opportunités et grâce à laquelle j'ai pu explorer de nombreuses techniques expérimentales et de nombreux phénomènes physiques différents. Merci pour ta passion et pour nos discussions scientifiques qui m'ont permis d'interpréter et de contextualiser tous ces résultats que nous avons obtenus. Merci aussi pour toutes les autres discussions sur des sujets variés (de la cuisine du monde à l'histoire des sciences en passant par le marsupilami) et pour toutes ces anecdotes que tu partages avec nous avec grand enthousiasme. Je te remercie aussi de m'avoir accueilli quelques jours à Cambridge durant mon stage de M2.

I would now like to thank my Ph.D. co-director Mete Atatüre. Thank you very much for

your welcome and kindness during my stay of a few months in Cambridge. Thank you for integrating me into the NV team but also into the other teams thanks to the weekly group meeting during which I discovered a lot of interesting physics. Thank you for allowing me to be a visiting student at St John's College and for invited us in a particularly memorable meal in the college's banquet hall. I know everyone says this, but I really felt like I was at the graduation dinner in Harry Potter! I keep very good memories of my stay in Cambridge.

Je voudrais remercier les personnes du Laboratoire Aimé Cotton avec qui j'ai pu travailler et échanger durant ma première année de thèse. Je tiens à remercier Loïc Rondin qui m'a accueilli dans le groupe durant mon stage de M2, qui m'a aidé au jour le jour durant ma première année de thèse et qui a continué à m'épauler pour la suite de ma thèse avec beaucoup de gentillesse, jusqu'à la rédaction et la soutenance. Merci beaucoup car tu m'as énormément appris. C'est grâce à toi que je me suis initié à tous les outils, à la démarche et aux raisonnements inhérents au travail de chercheur. Merci aussi à Timothée avec qui j'ai réalisé mes premières expériences de thèse. Tu m'as aussi enseigné beaucoup de notions en salle de manip et merci de m'avoir initié à l'art trop peu pratiqué de la pêche de nanodiamants par pointe AFM. Je remercie également Vincent Jeudy et Rebeca Díaz-Pardo pour les échanges scientifiques sur le magnétisme que nous avons eus. Enfin, merci à tous les doctorants du LAC avec qui j'ai passé de très bons moments au labo et à l'extérieur : Adrien, Aurélien, Benjamin, Caroline, Clément, Cosmes, Ferdinand, Ferial, François, Gabriel, Julie, Kelly, Ky-Luc, Lucas et Luca, Melissa, Pascal, Raphaël et Thibault. Merci aussi à Paul pour tes diners mémorables à Lozère, notre journée à Rock en Seine et pour les échanges que nous continuons à avoir. Je voudrais également remercier Lucile que j'ai rencontrée lors de mon année au LAC et avec qui j'ai beaucoup discuté sur plein de sujets différents tout au long de mes années de thèse. Merci pour les pauses (sur les toits du LAC) et les nombreuses sorties. Tu m'as beaucoup apporté et tu m'as beaucoup aidé!

Je voudrais à présent remercier les personnes avec qui j'ai pu travailler à Thales durant ma deuxième année de thèse. Merci Loïc pour ton amitié, ton dynamisme et ton humour. Ce fut très agréable et motivant de travailler avec toi durant cette année. Les manip avançaient bon train dans une superbe ambiance (et avec une très bonne atmosphère musicale). Merci aussi à Margarita pour ta gentillesse, pour les nombreuses discussions cinéma et pour m'avoir initié à la consommation excessive de thés. Merci à Mayeul et à Martin avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler. Je remercie également nos collaborateurs du CEA-DAM, Paul Loubeyre, Thomas Plisson, Florent Occelli, qui nous ont apporté une aide quasi-quotidienne sur ces expériences à haute pression. J'en profite également pour remercier Paul Dumas avec qui j'ai pris un grand plaisir à discuter et qui m'apporte une grande aide pour la recherche de mon post-doc! Merci à Thierry, Ludo et Simone pour tous les échanges qu'on a eus ensemble. Et merci

aux doctorants avec qui j'ai pu échanger dans les couloirs de Thales : Delphin, Inès, Sylvain et Vincent.

I also thank all my colleagues and friends in Cambridge of all nationalities I met during my third year of thesis : Alejandro, Antony, Lucio, Michael and Noah. Thank you for including me perfectly into your group. Thank you for the time spent in the lab, I have again learned a lot from you. And thank you for all our outings, for making me discover Cambridge, the pubs and the Colleges. I regret that I had to leave Cambridge before the end of my stay because of the pandemic which prevented us from doing this day of seabird watching on the English coast !

Je tiens maintenant à remercier les personnes avec qui j'ai pu travailler dans les derniers mois de ma thèse. Un très grand merci à Antoine et Marie-Pierre pour leur gentillesse, leur aide et leurs encouragements pendant la phase de rédaction et de préparation de ma soutenance. Merci de m'avoir intégré de nouveau dans les manip après mon retour de Cambridge. J'ai appris beaucoup de choses en votre compagnie. Merci aussi aux stagiaires Killian, Luiz et Sarah. Merci beaucoup Sarah pour toutes nos discussions sur plein de sujets différents (musique, danse et petit pois), et merci pour tes encouragements dans les dernières semaines de ma thèse. Je remercie aussi les membres du laboratoire LuMIn que j'ai rejoint lors de ma dernière année de thèse, en particulier Fabien Bretenaker et Nicolas Vernier pour les discussions que l'on a pu avoir ensemble. Je remercie Nadia Chapiteau qui m'a aidé et s'est montrée à l'écoute pour l'organisation de ma soutenance et le rendu du manuscrit.

Enfin, j'aimerais remercier tous mes amis qui m'ont également aidé dans la réalisation de ma thèse. Je remercie particulièrement mes copains BTK : Antoine, Clément, Eloi, Émilie, Erwan, Jérémy, Julien, Lauren, Oliver, Pierre, Raphaël, Romain. Merci aussi à la dream team Illuminator P37 : Augustin le joueur de flûte, Hélène et Thomas. Je remercie aussi Aliénor, Antoine, Benjamin & Clémence (merci pour les bons plans à Odéon) et Nicolas pour les nombreux repas le midi à Supop. Et enfin merci à mes amis de M2 et de Supop avec qui j'ai pu garder contact durant ma thèse : Adrien, Alice, Arnaud, Coraline, Hélène, Pierre et Théo. Je tiens à remercier particulièrement Mohamed qui a énormément été présent tout au long de ma thèse. Tu as été plein de bons conseils et tu m'as beaucoup encouragé, le tout avec beaucoup d'humour et de bienveillance. J'attends avec impatience le jour où on sera collègue de bureau !

Je remercie aussi mes parents et ma sœur qui m'ont apporté une aide et un soutien énorme durant toutes les années de ma thèse. Et pour finir, je remercie Laura pour tous les supers moments qu'on a passés ensemble pendant ces années de thèse, pour ton aide extraordinaire, ton écoute, ta gentillesse, ton humour, ton imitation du troll des cavernes et pour une infinité

d'autres choses encore!

Table des matières

Remerciements	5
Table des matières	8
Liste des abréviations	17
Introduction	21
1 Le centre NV du diamant comme capteur du champ magnétique	27
1.1 Introduction : les défauts du diamant	28
1.2 Présentation du centre NV du diamant	29
1.2.1 Géométrie et configuration électronique	29
1.2.2 Propriétés optiques	31
1.2.3 Détection optique de résonance magnétique	34
1.3 Hamiltonien de l'état fondamental du centre NV	35
1.3.1 Expression de l'opérateur Hamiltonien	35
1.3.2 Détermination de la position des raies de résonance de spin	36
1.4 Avantages de la magnéto­métrie NV	39
2 Mise en place expérimentale de la magnéto­métrie NV	43
2.1 Introduction	44
2.2 Présentation générale du dispositif expérimental	45
2.3 Microscopie NV à Balayage	48
2.3.1 État de l'art de la MNVB	48
2.3.2 Microscopie optique confocale	49
2.3.3 Sonde magnétique basée sur un centre NV unique	52
2.3.4 Microscopie à force atomique	56
2.3.5 MNVB à température cryogénique	57

2.4	Caractérisation de la sonde NV	59
2.4.1	Spectre ODMR à champ nul	60
2.4.2	Sensibilité magnétique	60
2.4.3	Axe du centre NV : mesure de θ_{NV} et φ_{NV}	61
2.4.4	Résolution spatiale : mesure de d_{NV}	63
2.5	Illustration des modalités d'imagerie de la magnéto­métrie NV sur le GaMnAsP	68
2.5.1	Contexte pour l'étude du GaMnAsP	68
2.5.2	Description du matériau	70
2.5.3	Imagerie magnétique quantitative et mesure locale de l'aimantation	71
2.5.4	Imagerie d'une paroi de domaines : limite des forts champs	74
2.5.5	Imagerie <i>quench</i> : imagerie optique des champs forts	76
2.6	Conclusion et perspectives	77
3	Imagerie des matériaux à forte aimantation par microscopie NV à balayage 81	
3.1	Introduction	83
3.2	Photodynamique du centre NV	85
3.2.1	Structure d'énergie à sept niveaux	85
3.2.2	Détermination de la PL émise en l'absence de champ magnétique	86
3.2.3	Phénomène d'extinction de la PL du centre NV	87
3.3	Mise en application de l'imagerie <i>quench</i>	89
3.3.1	Principe et état de l'art	89
3.3.2	Avantages de l'imagerie <i>quench</i>	91
3.3.3	Conclusion et limites actuelles	92
3.4	Application au matériau multicouche [Ir,Co,Pt] ₁₄	93
3.4.1	Intérêt du matériau	93
3.4.2	Imagerie MFM	94
3.4.3	Imagerie MNVB en mode <i>quench</i>	95
3.4.4	Perspectives d'étude	97
3.5	Différents régimes de l'imagerie <i>quench</i>	97
3.5.1	Simulation des cartes de champ magnétique	97
3.5.2	Variation de PL nécessaire pour l'imagerie <i>quench</i>	98
3.5.3	Simulation des cartes de <i>quench</i>	101
3.5.4	Mise en évidence des différents régimes d'imagerie <i>quench</i>	102
3.5.5	Régimes de non <i>quench</i> et de <i>quench</i> total	104
3.5.6	Régime <i>quench</i> non directionnel	105
3.5.7	Régime <i>quench</i> directionnel	106

TABLE DES MATIÈRES

3.5.8	Phénomène de <i>Quench</i> pour des centres NV orientés selon l'axe [111] du diamant	106
3.5.9	Conclusion	108
3.6	Processus de reconstruction de la morphologie des domaines magnétiques	108
3.6.1	Image <i>quench</i> après la rotation de φ_{NV}	108
3.6.2	Reconstruction expérimentale à deux angles	110
3.6.3	Optimisation du processus de reconstruction	111
3.7	Conclusion et perspectives	113
4	Magnétométrie NV à haute pression	117
4.1	Introduction	118
4.2	Développement expérimental de la magnétométrie NV à haute pression	123
4.2.1	Cellule à enclumes de diamant	123
4.2.2	Ingénierie des centres NV dans les enclumes de diamant	124
4.2.3	Microscopie confocale dans les cellules à enclumes de diamant	126
4.2.4	Évolution du spectre ODMR avec la pression	127
4.2.5	Enjeux principaux à explorer	130
4.3	Spectroscopie du centre NV à haute pression	133
4.3.1	Protocole et enjeux de ces expériences	133
4.3.2	Description théorique via le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$	135
4.3.3	État de l'art de la spectroscopie du centre NV en pression	139
4.3.4	Étude expérimentale pour des centres NV implantés	141
4.3.5	Comparaison des différents résultats	145
4.3.6	Levée de dégénérescence du niveau 3E : effet Jahn-Teller	147
4.3.7	Conclusion	149
4.4	Spectroscopie des centres SiV et GeV en fonction de la pression	150
4.4.1	Propriétés des centres SiV et GeV	150
4.4.2	Nanodiamants dopés en centres SiV et GeV	153
4.4.3	Résultats expérimentaux	155
4.4.4	Modélisation par calculs <i>ab initio</i>	159
4.5	Conclusion et perspectives	161
	Conclusion et perspectives	167
	A Calcul de la directionnalité et de la variation de PL pour l'imagerie <i>quench</i>	169
	Bibliographie	174

Résumé/Abstract

199

Table des figures

1.1	Centre coloré NV du diamant.	28
1.2	Orbitales moléculaires du centre NV.	31
1.3	Structure d'énergie du centre NV.	32
1.4	Spectre de fluorescence du centre NV.	33
1.5	Détection optique de résonance magnétique (ODMR).	34
1.6	Étude des raies ODMR avec la pression.	37
2.1	Différentes configurations de la magnéto­métrie NV.	45
2.2	Microscopie NV à balayage (MNVB).	49
2.3	Montage optique.	50
2.4	Pointes en diamant.	54
2.5	Propriétés optiques des pointes en diamant.	55
2.6	Microscopie à Force Atomique (AFM).	57
2.7	Dispositif expérimental de MNVB à température cryogénique.	58
2.8	Spectre ODMR de la pointe étudiée.	60
2.9	Mesure de l'axe du centre NV.	62
2.10	Résolution spatiale de la magnéto­métrie NV.	63
2.11	Champ magnétique créé par un bord de piste.	65
2.12	Mesure de la hauteur de vol d_{NV}	66
2.13	Mémoires magnétiques.	69
2.14	Propriétés de notre échantillon GaMnAsP.	71
2.15	Mesure locale d'aimantation sur l'échantillon de GaMnAsP.	72
2.16	Carte ODMR-complet réalisée sur l'échantillon de GaMnAsP.	75
2.17	Carte <i>quench</i> réalisée sur l'échantillon GaMnAsP.	77
3.1	Système à sept niveaux d'énergie du centre NV.	85
3.2	Photodynamique du centre NV.	88

3.3	Principe de l'imagerie <i>quench</i>	90
3.4	Marquage de la zone d'imagerie.	95
3.5	Étude par imagerie <i>quench</i> et MFM de l'échantillon [Ir,Co,Pt] ₁₄	95
3.6	Simulation du champ de fuite généré par l'échantillon [Ir,Co,Pt] ₁₄	98
3.7	Influence de la hauteur de vol du centre NV sur l'imagerie <i>quench</i>	99
3.8	Distributions de PL en fonction de d_{NV}	100
3.9	Protocole de simulation des cartes de PL.	101
3.10	Simulation de la carte de PL obtenue sur l'échantillon [Ir,Co,Pt] ₁₄	102
3.11	Différents régimes de l'imagerie <i>quench</i>	104
3.12	Imagerie <i>quench</i> avec un centre NV orienté selon l'axe [111].	107
3.13	Imagerie <i>quench</i> sur l'échantillon [Ir,Co,Pt] ₁₄ avant et après la rotation de φ_{NV} de 90°	109
3.14	Reconstruction expérimentale de la morphologie des parois à deux angles.	111
3.15	Reconstruction de la morphologie des parois à N angles.	112
3.16	Comparaison des différentes images <i>quench</i> obtenues grâce au proto- cole de reconstruction.	113
4.1	Cellule à enclumes de diamant (CED).	122
4.2	Faisceau d'ions focalisé pour la création de centres NV.	125
4.3	Spectres ODMR du centre NV en fonction de la pression.	128
4.4	Spectre ODMR à 60 GPa.	130
4.5	Lithographie d'une antenne sur l'enclume de diamant.	131
4.6	Montée et descente de la pression dans une CED.	132
4.7	Spectroscopie du centre NV en pression.	134
4.8	Luminescence du rubis en fonction de la pression.	135
4.9	Influence des contraintes sur les niveaux d'énergie du centre NV.	138
4.10	Spectroscopie du centre NV sous pression.	141
4.11	Première mesure expérimentale de l'évolution de la ZPL en fonction de la pression.	142
4.12	Deuxième mesure expérimentale de l'évolution de la ZPL en fonction de la pression.	144
4.13	Évolutions de la position de la ZPL du centre NV ⁻ en fonction de la pression.	146
4.14	Évolution de la séparation de la ZPL en fonction de la pression.	147
4.15	Cartographie de la séparation de la ZPL dans la cellule.	148
4.16	Raie de la transition infrarouge $^1E \rightarrow ^1A_1$	150

TABLE DES FIGURES

4.17 Centres SiV et GeV du diamant.	152
4.18 Nanodiamants dopés en centres SiV et GeV.	153
4.19 Spectres SiV dans différentes mailles de diamant.	154
4.20 Dispositif expérimental pour l'étude des centres SiV et GeV sous pression.	156
4.21 Luminescence du centre SiV dans un nanodiamant en fonction de la pression.	157
4.22 Luminescence du centre GeV dans un nanodiamant en fonction de la pression.	158
4.23 Calculs <i>ab initio</i> sur l'évolution de la ZPL des centres SiV et GeV en fonction de la pression.	159
4.24 Calcul de la distance entre l'atome Si ou Ge et l'atome de carbone voisin.	160
A.1 Autocorrélation des images <i>quench</i>	170
A.2 Protocole d'identification des différents régimes de l'imagerie <i>quench</i>	171

Liste des abréviations

AFM : Microscope à force atomique (*atomic force microscope*)

APD : Photodiode à avalanche (*avalanche photodiode*)

CED : Cellule à enclumes de diamant

CMOS : *Complementary metal oxide semiconductor*

CPT : Piégeage cohérent de population (*coherent population trapping*)

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition*)

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*density functional theory*)

ECC : *Enhanced correlation coefficient*

ESLAC : *Excited-state level anticrossing*

GaMnAsP : Gallium manganèse arsenide phosphore

GeV : Germanium-lacune (*germanium-vacancy*)

GSLAC : *Ground-state level anticrossing*

HPHT : Haute pression haute température

IrCoPt : Iridium cobalt platine

LED : Diode électroluminescente (*Light-emitting diode*)

MFM : Microscope à force magnétique

MO : Micro-onde

MOKE : Effet Kerr magnéto-optique (*magneto-optical Kerr effect*)

MRAM : *Magnetic random access memory*

NV : Azote-lacune (*nitrogen-vacancy*)

OMDR : Détection optique de la résonance magnétique
(*optically detected magnetic resonanace*)

ON : Ouverture numérique

PBS : Cube séparateur de polarisation (*polarizing beam splitter*)

PID : Proportionnelle, intégrale, dérivée

PL : Photo-luminescence

PSB : Bande satellite phonon (*phonon side band*)

SED : Détecteur d'électrons secondaires (*secondary electron detector*)

SEM : Microscope électronique à balayage (*scanning electron microscopy*)

SiV : Silicium-lacune (*silicon-vacancy*)

SQUID : Dispositif supraconducteur à interférence quantique
(*superconducting quantum interference device*)

TEM : Microscope électronique en transmission (*Transmission electron microscopy*)

TABLE DES FIGURES

UV : Ultraviolet

WD : Distance de travail (*working distance*)

XMCD : Dichroïsme circulaire magnétique des rayons X
(*X-Ray magnetic circular dichroism*)

ZPL : Raie zéro phonon (*zero phonon line*)

Introduction

Le diamant a toujours suscité un très grand intérêt, comme gemme de grande valeur ou pour sa symbolique mais aussi, à présent, pour des applications scientifiques et technologiques qui mettent à profit ses propriétés physiques exceptionnelles. En effet, les caractéristiques mécaniques, optiques, électroniques et thermiques du diamant en font un matériau idéal pour répondre à de nombreux enjeux actuels [1–3]. Si bien que l’on retrouve le diamant dans une multitude de domaines variés : de la détection des rayonnements intenses des accélérateurs de particules [4] à la physique des hautes pressions [5], en passant par l’électrochimie, où le diamant dopé est utilisé comme électrode et permet, par exemple, la dépollution des eaux [6]. Sa compatibilité avec les organismes vivants rend également possible son application en médecine et en biologie, comme pour la chirurgie de l’œil ou le transport, à l’échelle nanométrique, de médicaments *in vivo* jusque dans les cellules [7].

Les diamants naturels sont formés au sein du manteau terrestre dans des conditions extrêmes de pression et de température, et remontent vers la surface portés par les flux de magma. À présent, nous savons également faire croître le diamant en laboratoire, par les techniques de synthèse à haute pression et haute température (HPHT) ou par croissance assistée par plasma (CVD pour *chemical vapor deposition*) [8–10]. Ces procédés de croissance permettent aussi d’introduire des défauts atomiques dans la maille du diamant lors de sa formation [11]. Leur présence étend encore davantage les applications du diamant pour les domaines scientifiques, tels que pour l’électronique de puissance [12], l’étude de systèmes biologiques [13, 14] ou la nanophotonique [15].

Nous nous intéresserons dans ce manuscrit de thèse aux centres colorés du diamant [16]. Il s’agit d’un ou plusieurs atome(s) piégé(s) dans la maille cristalline du diamant. Il en existe plus de huit cent de nature différente [17]. Ils se comportent comme des émetteurs luminescents, au sein du diamant, sur une large gamme de longueurs d’onde, allant des rayons X jusqu’à l’infrarouge lointain, en passant par les longueurs d’onde du visible [15]. Ces défauts sont aussi

à l'origine des différentes couleurs du diamant¹. Au cours de mon doctorat, j'ai été amené à travailler sur trois de ces centres colorés : le centre NV (*Nitrogen-Vacancy*), constitué d'un atome d'azote associé à une lacune dans la maille du diamant, le centre SiV (*Silicon-Vacancy*), constitué d'un atome de silicium associé à deux lacunes, et enfin le centre GeV (*Germanium-Vacancy*), constitué d'un atome de germanium associé lui aussi à deux lacunes.

Les propriétés optiques remarquables des centres colorés permettent leur utilisation comme source de photons uniques et indiscernables [18, 19], avec des applications pour la cryptographie quantique [20] ou comme support de stockage d'information quantique contrôlable grâce à l'interaction spin-photon [21–23]. Le centre NV, grâce aux propriétés associées à son spin électronique, permet quant à lui de cartographier de nombreuses grandeurs physiques à l'échelle nanométrique : les champs magnétiques tout d'abord, que nous étudierons dans ce mémoire de thèse, mais aussi la température [24], les courants et les champs électriques [25, 26], les contraintes mécaniques exercées sur le diamant [27] ou encore la composante magnétique des champs micro-ondes [28].

À l'échelle du système quantique individuel, le centre NV est un magnétomètre à la fois sensible à de très faibles champs magnétiques, de quelques dizaines de μT , et qui permet d'atteindre une résolution spatiale nanométrique [29, 30]. La magnétométrie à centre NV présente plusieurs atouts au regard des autres techniques de magnétométrie [31]. Ces dernières années, de nombreuses études ont ainsi tiré profit des propriétés du centre NV pour caractériser des échantillons et des phénomènes magnétiques variés, comme par exemple l'étude des parois de domaines magnétiques [32–34], ou l'étude des structures émettant de très faibles champs magnétiques (quelques dizaines de μT) dans les matériaux antiferromagnétiques [35–43] et dans les cristaux de van der Waals [44, 45]. Cette technique a également été utilisée pour imager des skyrmions magnétiques² qui génèrent des champs plus importants (quelques mT) [47–51].

Ces résultats prometteurs laissent présager une utilisation de plus en plus répandue de la magnétométrie à centre NV. En effet, ils permettent d'apporter un éclairage nouveau pour la spintronique et le nanomagnétisme, avec des enjeux applicatifs importants notamment grâce au stockage et au transport à faible coût énergétique de l'information magnétique [52–55]. Afin d'élargir le champ d'application de la magnétométrie à centre NV, nous allons étudier dans ce mémoire trois conditions expérimentales, encore peu explorées par cette technique : les tempé-

1. Par exemple, la présence d'une très grande quantité de centres NV dans un échantillon de diamant donne une teinte rosée à ce dernier, comme pour le diamant Hortensia conservé au musée du Louvre. Les diamants bleus doivent quant à eux leur couleur à la présence de nombreuses impuretés de bore. Enfin, une grande quantité d'atomes d'azote colore le diamant en jaune.

2. Un skyrmion est une structure nanométrique dont l'aimantation est un vortex de spin protégé topologiquement [46].

ratures cryogéniques, les hautes pressions et le régime de fort champ magnétique.

Des premiers résultats ont été obtenus par magnétométrie NV à basse température (entre 4 K et 90 K) dans les cristaux de van der Waals [44, 45] ou sur des vortex magnétiques présents dans des échantillons supraconducteurs [56, 57]. Atteindre des températures cryogéniques permet d'étudier des matériaux dont les propriétés magnétiques n'existent uniquement qu'à basse température, tels que les supraconducteurs ou les semi-conducteurs magnétiques dilués. Nous étudierons dans ce mémoire un matériau à la fois ferromagnétique et semi-conducteur à basse température, utilisé notamment pour déplacer les parois entre les domaines magnétiques sous l'action d'un courant de faible intensité [58].

De plus, la magnétométrie NV n'a encore été que très peu exploitée pour imager des structures magnétiques produisant des champs magnétiques de plus de quelques mT, comme par exemple les skyrmions de faible dimension (< 50 nm de diamètre) stabilisés à température ambiante dans des matériaux multicouches de forte aimantation [59, 60]. Ces skyrmions se révèlent être particulièrement adaptés pour le stockage et la propagation de l'information magnétique [61, 62]. Cependant, le fort champ magnétique généré par ces matériaux brouille les images obtenues par magnétométrie NV. Il est donc intéressant de chercher à optimiser l'utilisation du centre NV pour l'étude des ces matériaux magnétiques de forte aimantation.

Enfin, un dernier régime expérimental, pour lequel la magnétométrie à centre NV apparaît aujourd'hui particulièrement intéressante, concerne la physique des hautes pressions. Les hautes pressions modifient les propriétés magnétiques des matériaux et permettent de créer de nouveaux états de la matière. De récentes études ont ainsi découvert des matériaux supraconducteurs, d'hydrures métalliques, dont la température critique est proche de la température ambiante à des pressions supérieures à la centaine de GPa [63–68]. D'autres expériences, réalisées à des pressions inférieures à la centaine de GPa, ont démontré une augmentation avec la pression de la température critique de matériaux supraconducteurs, tel que les cuprates [69, 70]. Le développement d'un système de magnétométrie NV à haute pression qui permet la mesure directe et quantitative de ces phénomènes magnétiques est donc particulièrement prometteur. De plus, l'effet de la pression sur les propriétés physiques des centres colorés SiV et GeV pourrait également se révéler être d'un grand intérêt. En effet, il a été récemment démontré que l'application de contraintes modérées sur ces centres permet de réduire les effets de décohérence, par couplage avec les phonons, qui restreignent leur utilisation comme support d'information quantique [71, 72].

Ainsi, nous nous intéresserons dans ce manuscrit de thèse à la mise en application des centres

colorés du diamant (centre NV, mais aussi SiV et GeV) dans différentes conditions expérimentales "extrêmes" : température cryogénique, haute pression et régime de fort champ magnétique. Les études décrites dans ce mémoire ont donc pour objectif d'étendre la gamme des applications et des matériaux qui pourront être caractérisés grâce aux centres colorés du diamant.

Plan du mémoire

Dans le chapitre 1, nous nous intéresserons aux propriétés physiques du centre NV, qui correspond au centre coloré principalement étudié dans ce manuscrit. Nous étudierons sa géométrie, ses propriétés optiques et la structure des niveaux d'énergie propre à ce centre coloré. Ces caractéristiques permettent notamment de réaliser une lecture de l'état de spin du centre NV en mesurant la photoluminescence (PL) émise par ce dernier. Ceci rend possible l'acquisition de spectres de détection optique de résonance magnétique, ou spectres ODMR (*Optically Detected Magnetic Resonance*), desquels nous pouvons déduire la valeur quantitative du champ magnétique ressenti par le centre NV. Nous verrons que la magnétométrie à centre NV permet d'atteindre une résolution spatiale à l'échelle de la dizaine de nanomètres, avec une grande sensibilité magnétique, et qu'elle permet de réaliser une mesure quantitative et non perturbative du champ magnétique.

Ensuite, nous aborderons, dans le chapitre 2, la mise en œuvre expérimentale de la magnétométrie à centre NV, et en particulier de la microscopie NV à balayage (MNVB) que j'ai largement utilisée au cours de mon doctorat. Cette technique repose sur l'association d'un microscope optique confocal et d'un microscope à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*), où la pointe AFM est fonctionnalisée par un centre NV unique. Nous verrons ensuite que la magnétométrie à centre NV permet de réaliser des cartographies, sur des zones de plusieurs micromètres, de la morphologie des structures magnétiques grâce au mode d'imagerie dit *quench*. Cette technique permet également de réaliser des cartographies quantitatives du champ magnétique, avec une résolution nanométrique, grâce à l'imagerie dite ODMR-complet. Nous illustrerons ces différents modes d'imagerie de la magnétométrie à centre NV sur le matériau semi-conducteur ferromagnétique GaMnAsP à température cryogénique (4 K). Nous avons adapté pour cette étude le dispositif de magnétométrie NV aux basses températures. Ce chapitre présentera les premiers résultats que nous avons obtenus à de telles températures, en étudiant la structure interne des parois entre les domaines magnétiques dans le GaMnAsP, ainsi que lors des mesures locales de l'aimantation de ce matériau. Cependant, nous mettrons en avant, à la fin de ce chapitre, une limite pratique de la magnétométrie NV aux matériaux émettant de forts champs magnétiques, de plus de quelques mT au niveau du centre NV. Il s'agit là d'un

inconvenient majeur de cette technique d'imagerie magnétique.

Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons particulièrement au mode d'imagerie *quench* de la magnétométrie à centre NV. C'est un mode d'imagerie uniquement optique que nous chercherons à caractériser et à décrire avec précision. L'objectif de ce chapitre sera de montrer que l'imagerie *quench* peut être utilisée dans le régime de fort champ magnétique, où la magnétométrie NV semble pour le moment difficilement exploitable, comme nous l'aurons vu dans le chapitre précédent. Nous étudierons par imagerie *quench* le matériau magnétique multicouches [Ir/Co/Pt]₁₄ de forte aimantation. L'étude de ce matériau mettra en évidence un nouveau régime d'imagerie : le régime *quench* directionnel. Ce dernier ne permet malheureusement pas de résoudre la morphologie complète des structures magnétiques étudiées. Cependant, je décrirai un protocole que nous avons mis en place expérimentalement – et que nous avons optimisé grâce au traitement d'image et à la simulation des propriétés optiques du centre NV – qui permet de retrouver la quasi-totalité de la morphologie des structures magnétiques mesurées par l'imagerie *quench*, même dans le régime directionnel. Ce protocole permet ainsi d'étendre la gamme des matériaux magnétiques pouvant être étudiés par la magnétométrie à centre NV.

Le chapitre 4 mettra en avant une nouvelle utilisation des centres colorés du diamant dans des conditions extrêmes de pression, de quelques GPa à plusieurs dizaines de GPa. Ces pressions sont atteintes grâce aux cellules à enclumes de diamant (CED). L'utilisation du diamant dans ce dispositif permettra d'utiliser les centres NV comme sonde magnétique *in situ*, en les intégrant directement dans l'enclume de diamant. Nous décrirons dans ce chapitre le développement de la magnétométrie NV dans une cellule à enclumes de diamant, afin d'explorer les propriétés magnétiques des matériaux à haute pression. Ce dispositif présente plusieurs avantages par rapport aux techniques de mesure des propriétés magnétiques utilisées usuellement à haute pression. Cependant, nous verrons qu'envisager l'utilisation de la magnétométrie NV à des pressions supérieures à la centaine de GPa nécessite un développement expérimental, ainsi qu'une compréhension détaillée du comportement physique du centre NV avec la pression. Nous verrons, dans ce contexte, une étude de l'évolution de la structure des niveaux d'énergie du centre NV sur une gamme de pression allant jusqu'à 60 GPa. Nous aborderons également dans ce chapitre le comportement optique d'autres centres colorés du diamant, les centres SiV et GeV, sur une gamme de pression allant jusqu'à 180 GPa, et qui est encore inexplorée pour ces centres colorés. Nous montrerons que l'évolution de leur spectre de luminescence en fonction de la pression peut être directement reliée à l'équation d'état du diamant, grâce à une modélisation de leurs propriétés électroniques par calcul *ab initio*.

Chapitre 1

Le centre NV du diamant comme capteur du champ magnétique

Sommaire

1.1	Introduction : les défauts du diamant	28
1.2	Présentation du centre NV du diamant	29
1.2.1	Géométrie et configuration électronique	29
1.2.2	Propriétés optiques	31
1.2.3	Détection optique de résonance magnétique	34
1.3	Hamiltonien de l'état fondamental du centre NV	35
1.3.1	Expression de l'opérateur Hamiltonien	35
1.3.2	Détermination de la position des raies de résonance de spin	36
1.4	Avantages de la magnéto-métrie NV	39

1.1 Introduction : les défauts du diamant

Le diamant est une variété allotropique cristalline du carbone. Il est composé d'un réseau d'atomes de carbone organisés les uns par rapport aux autres selon une structure propre au diamant, représentée sur la figure 1.1-a, et pour laquelle la densité d'atomes de carbone est particulièrement élevée dans les mailles cristallines. Chaque atome de carbone est relié par liaisons covalentes à quatre autres atomes voisins. L'importante densité d'atomes, ainsi que la force des liaisons covalentes entre atomes, font du diamant le matériau naturel le plus dur. Cette propriété nous permet, par exemple, d'exploiter le diamant sous forme d'enclume afin de monter à des pressions très élevées, de plusieurs centaines de GPa [5, 73] (voir le chapitre 4). Le réseau cristallographique particulièrement rigide du diamant a également été exploité en optique quantique pour l'intrication quantique entre les états de vibration des solides [74], ou encore en optique non-linéaire via la génération de fréquences sommes d'ondes optiques ou de rayons X [75]. La théorie des bandes associée à la structure cristallographique du diamant permet de modéliser les niveaux d'énergie des électrons (figure 1.1-c). On démontre ainsi qu'il s'agit d'un semi-conducteur à grand gap (5,5 eV), avec une transition optique dans l'UV lointain. Ainsi, le diamant est transparent aux longueurs d'onde du visible, de l'infrarouge et de l'ultraviolet ($E < 5$ eV), mais aussi aux longueurs d'onde des rayons X ($E > 10$ eV). Ce matériau est donc bien adapté aux expériences de microscopie optique que nous allons présenter dans ce manuscrit.

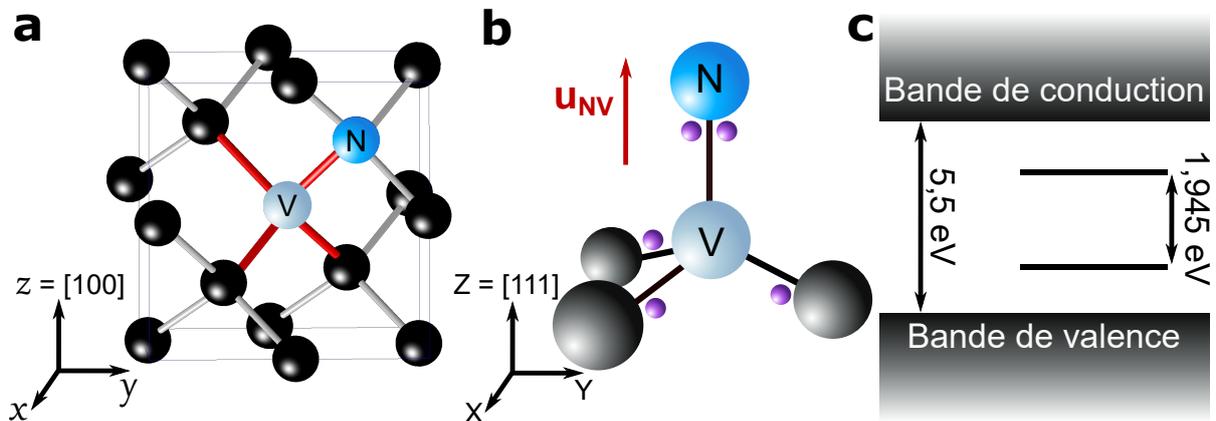


FIGURE 1.1 : Centre coloré NV du diamant. (a) Maille cristalline du diamant composée d'atomes de carbone (en noir). Le défaut NV présent dans la maille correspond au remplacement de deux atomes C par un atome N et par une lacune V. La base (x, y, z) est associée à la maille du diamant, où l'axe z correspond à l'axe cristallographique [100] du diamant. Les quatre orientations possibles du centre NV sont représentées par des traits rouges. (b) Structure cristallographique et géométrie du centre NV dans la base (X, Y, Z) , associée au centre NV. L'axe Z est aligné avec \mathbf{u}_{NV} et correspond à l'axe cristallographique [111] du diamant. On représente en violet les électrons qui entourent la lacune. (c) Structure de bande du diamant, composée d'un grand gap de 5,5 eV. La présence d'impuretés dans le diamant rajoute des niveaux d'énergie dans le gap, comme ici pour le centre NV.

De plus, de nombreux défauts atomiques peuvent être présents dans la maille du diamant. Ces défauts, présents naturellement ou suite à un dopage contrôlé, vont modifier les propriétés du diamant et en faire un matériau attractif pour de nombreux domaines scientifiques que nous avons évoqués dans l'introduction. Nous nous intéresserons ici à un type de défaut du diamant possédant des propriétés optiques intéressantes : les centres colorés [16]. Leur présence dans la maille cristalline ajoute des niveaux d'énergie à l'intérieur du gap semi-conducteur du diamant (figure 1.1-c). Ces niveaux conduisent à des transitions optiques supplémentaires, notamment aux longueurs d'onde visibles.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous concentrerons principalement sur les propriétés du centre coloré NV (*Nitrogen-Vacancy*), qui induit une transition optique dans le rouge à la longueur d'onde de 637 nm, c'est-à-dire d'énergie 1,945 eV [76]. Le centre NV se révèle être un outil très intéressant pour l'imagerie magnétique, comme nous le verrons dans ce chapitre. Dans le chapitre 4, nous nous attarderons également sur l'étude de deux autres centres colorés, les centres SiV (*Silicon-Vacancy*) et GeV (*Germanium-Vacancy*), dont les longueurs d'onde de fluorescence sont respectivement à 738 nm et 602 nm. Ces centres présentent quant à eux un intérêt pour des expériences liées à l'information quantique [72, 77, 78].

1.2 Présentation du centre NV du diamant

1.2.1 Géométrie et configuration électronique

Le centre NV est constitué d'un atome d'azote (N) et d'une lacune (V pour *vacancy*) qui viennent remplacer deux atomes de carbone voisins (figure 1.1-a). L'orientation du centre est déterminée par l'axe \mathbf{u}_{NV} , qui relie l'atome d'azote à la lacune. Le centre NV peut s'aligner selon quatre orientations différentes dans la maille cristalline du diamant, qui correspondent aux quatre axes cristallographiques d'orientation $[111]$ ¹ [79]. Ces quatre orientations sont représentées, sur la figure 1.1-a, dans la base (x, y, z) associée à la maille du diamant. La base (x, y, z) correspond aux axes cristallographiques notés $([010], [001]$ et $[100])$, qui représentent les axes de croissance préférentielle du diamant [80]. Pour des diamants orientés $[100]$, c'est-à-dire dont la maille est définie par les axes $([010], [001]$ et $[100])$, le centre NV présente un angle θ_{NV} d'environ $54,7^\circ$ avec l'axe $[100]$ (l'axe z). Le protocole de mesure de l'angle θ_{NV} sera présenté dans le chapitre 2 (section 2.4.3).

Le centre NV appartient au groupe de symétrie C_{3v} [81, 82], associé aux géométries trigonales avec un axe de symétrie par réflexion selon l'axe \mathbf{u}_{NV} . En raison de la structure cristallogra-

1. On note ces quatre orientations $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ et $[\bar{1}1\bar{1}]$.

prique du diamant, la lacune V est reliée à trois atomes de carbone C voisins via des liaisons pendantes¹. Les trois électrons associés à ces liaisons, qui s'ajoutent aux deux électrons fournis par le doublet non liant de l'atome d'azote, entourent la lacune (figure 1.1-b). Cette configuration électronique correspond au centre NV dans son état neutre noté NV^0 [83]. Le spin du centre NV dans son état neutre est de $1/2$ (somme des spins de cinq électrons). Cependant, les centres NV^0 sont minoritaires, environ 20 à 30% des centres NV sont dans cet état [84–87]. Bien que les centres NV^0 se soient révélés utiles pour, par exemple, la détection de résonance magnétique par l'imagerie de photo-électrons [88, 89]², la grande majorité des applications basées sur le centre NV exploite le centre dans son état chargé négativement : le centre NV^- . Ce dernier se trouve être présent en majorité dans le diamant (70 à 80% des centres NV), et plusieurs études visent même à augmenter leur quantité grâce à la conversion de charge $NV^0 \rightarrow NV^-$ [84, 90, 91]. Le centre NV^- possède un électron supplémentaire issu d'un atome d'azote N voisin non converti en centre NV [92]. Le spin total du centre NV^- est donc $S = 1$ (somme des spins de six électrons), ce qui nous permettra d'utiliser ce centre comme magnétomètre, comme nous le verrons dans ce chapitre. Ainsi, nous nous intéresserons ici au centre NV^- dans le but de mettre en place des expériences d'imagerie magnétique. La notation NV fera donc référence uniquement au centre NV^- dans la suite du manuscrit.

En prenant en compte les six électrons qui entourent la lacune, ainsi que la symétrie C_{3v} du centre NV, des calculs *ab initio* ont permis de déterminer la structure des orbitales moléculaires entourant la lacune V [76, 93, 94]. Le calcul quantique *ab initio* permet de simuler la densité électronique d'un système à l'échelle atomique, en tenant compte de sa symétrie, grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*) [95]. Un exemple d'orbitale moléculaire ainsi calculée est représenté sur la figure 1.2-a. Les différentes orbitales du centre NV sont notées : $a_1(1)$, $a_1(2)$, e_x et e_y . Les niveaux d'énergie associés à chacune de ces orbitales sont exposés sur la figure 1.2-b. Ces quatre niveaux d'énergie sont remplis par les six électrons du centre NV. Nous nous intéresserons uniquement aux trois niveaux qui se situent dans le gap du diamant. Le centre NV dans l'état fondamental correspond donc à la configuration électronique $a_1^2 e^2$ (deux électrons dans l'orbitale a_1 et deux électrons dans les orbitales e_x et e_y), pour laquelle l'énergie totale du système est minimale (figure 1.2-b). Le centre NV dans l'état excité correspond à la configuration électronique $a_1^1 e^3$. On déduit du remplissage des orbitales par les électrons que l'état fondamental $a_1^2 e^2$ se décompose en trois niveaux d'énergie différents [96–98]. L'état excité $a_1^1 e^3$ est quant à lui associé à deux niveaux d'énergie (figure 1.3-a) [96–98]. Nous pouvons donc déduire des calculs *ab initio* la structure d'énergie du centre NV, représentée sur la figure 1.3-b. Nous nous baserons sur cette structure

1. La valence des atomes de carbone reliés à la lacune n'est pas satisfaite. La liaison carbone - lacune est dite pendante.

2. Via la conversion $NV^- \rightarrow NV^0$.

pour présenter les différentes propriétés optiques du centre NV.

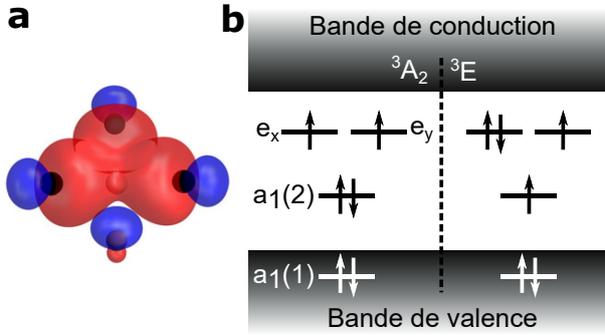


FIGURE 1.2 : Orbitales moléculaires du centre NV. (a) Allure de l'orbitale moléculaire a_1 simulée par calcul *ab initio*. La lacune se situe au centre, entourée par trois atomes C et un atome N. Les couleurs rouges et bleues représentent les composantes positives et négatives pour le calcul de l'orbitale moléculaire. Cette image est extraite de la référence [76]. (b) Structure de bande du centre NV dans l'état fondamental 3A_2 et dans l'état excité 3E . Les quatre orbitales sont remplies par les six électrons entourant la lacune.

1.2.2 Propriétés optiques

L'état fondamental 3A_2 est un triplet de spin [76, 99] avec un spin $S = 1$. L'interaction spin-spin entre les électrons du centre NV va décomposer ce triplet de spin en deux états, notés $|m_s = 0\rangle$ et $|m_s = \pm 1\rangle$ (figure 1.3-b), où m_s correspond à la projection du spin sur l'axe de quantification \mathbf{u}_{NV} du centre NV. Ces deux états sont séparés d'une grandeur $D = 2,87$ GHz. Il est donc possible de passer de l'état $|m_s = 0\rangle$ à l'état $|m_s = \pm 1\rangle$ à l'aide d'un champ micro-onde résonnant à la fréquence de 2,87 GHz. Le niveau excité 3E peut lui aussi être décomposé comme un état triplet de spin, où les états $|{}^3E; m_s = 0\rangle$ et $|{}^3E; m_s = \pm 1\rangle$ sont séparés de 1,42 GHz [76, 100] (figure 1.3-b). Les électrons du centre NV, initialement présents dans l'état fondamental 3A_2 , sont excités vers le niveau excité 3E grâce à un laser à 532 nm. Cette longueur d'onde permet d'exciter de manière optimale les centres dans l'état NV^- , en minimisant leur conversion en centres NV^0 [90]. L'excitation laser engendre une transition vers un niveau dont l'énergie est supérieure à celle du niveau 3E . Les électrons du centre NV ainsi excités se relaxent ensuite vers le niveau 3E via l'émission de phonons dans la maille du diamant (figure 1.3-b), puis se désexcitent suivant la transition ${}^3E \rightarrow {}^3A_2$ en émettant un photon d'énergie 1,945 eV, i.e. à la longueur d'onde de 637 nm [76]. Cette transition correspond à la raie zéro-phonon du centre NV, notée ZPL (*Zero-Phonon Line*). Il s'agit de la transition radiative entre les niveaux d'énergie phonique les plus bas des états excité et fondamental du centre NV.

Nous pouvons observer la ZPL sur le spectre de luminescence d'émission du centre NV (figure 1.4), qui représente l'intensité des photons émis par un centre NV, puis collectés par un spectrographe, lorsque ce centre est éclairé par un laser à 532 nm. Nous observons également le pic de diffusion Raman de la maille cristalline du diamant, qui se situe vers 573 nm dans

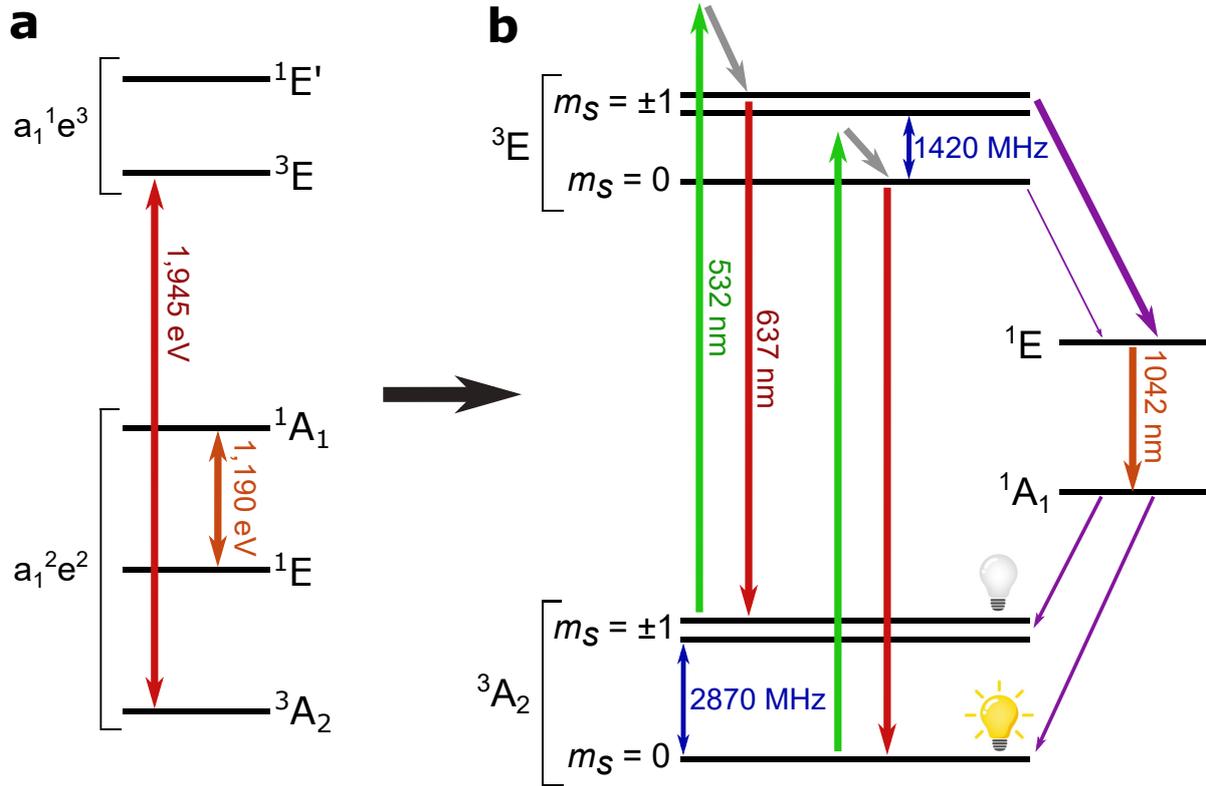


FIGURE 1.3 : Structure d'énergie du centre NV. (a) Niveaux d'énergie associés aux configurations électroniques des états fondamentaux et excités. (b) Structure d'énergie associée qui nous permet de décrire le processus d'excitation optique des électrons du centre NV. Les états fondamentaux 3A_2 et excités 3E sont des triplets de spin. On utilise un laser à 532 nm afin d'exciter le centre NV, qui se relaxe en émettant tout d'abord des phonons (flèche grise) avant de retourner dans le niveau fondamental via une transition radiative à 637 nm. Cette transition conserve le spin ($\Delta m_s = 0$). Les électrons dans le niveau excité peuvent également se désexciter via une transition non radiative vers les états singulets 1E et 1A_1 . Cette désexcitation non radiative est plus importante lorsque les électrons du centre NV se trouvent dans les états $|^3E; m_s = \pm 1\rangle$.

ces conditions expérimentales [101], ainsi que la raie ZPL moins intense du centre NV dans son état neutre NV^0 , qui se situe vers 575 nm [86] (figure 1.4). La raie ZPL NV^- se distingue du spectre optique mais ne représente qu'environ 4% des photons émis par le centre [100]. En effet, le spectre de fluorescence est très élargi, sur une gamme d'environ 600 à 800 nm, en raison du couplage entre le centre NV et les phonons de la maille cristalline du diamant. L'émission ou l'absorption de phonons donne lieu à de nombreuses raies Raman (Stokes ou anti-Stokes) de part et d'autre de la ZPL. L'ensemble de ces raies Raman forme la bande satellite phonon ou PSB (*Phonon Side Band*), que nous pouvons observer sur la figure 1.4.

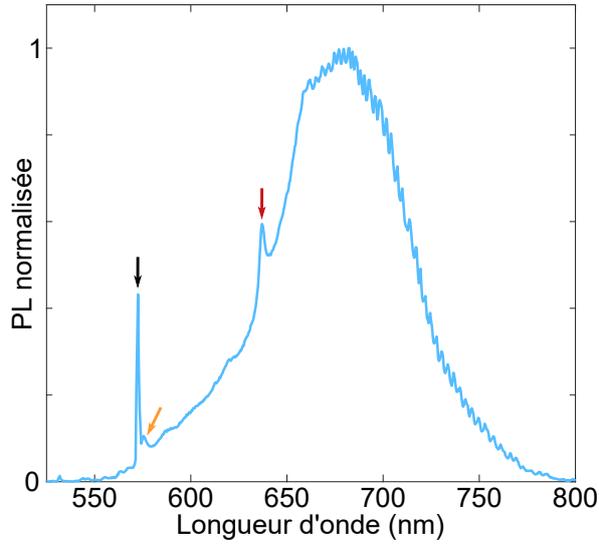


FIGURE 1.4 : Spectre de fluorescence du centre NV. Spectre obtenu sur un ensemble de centres NV dans un diamant massif à température ambiante et pour une excitation à 532 nm. La raie zéro-phonon ZPL du centre NV à 637 nm est indiquée par la flèche rouge. La flèche noire désigne le pic d'émission Raman de la maille du diamant aux alentours de 573 nm. La flèche orange désigne la raie zéro-phonon (ZPL) du centre NV⁰ qui se situe vers 575 nm. Le reste du spectre correspond à la bande satellite phonon (PSB) associée aux différents niveaux d'énergie vibrationnelle du centre NV.

Il existe un deuxième chemin de désexcitation pour les électrons du centre NV dans l'état 3E . En effet, le niveau excité peut également se relaxer via une transition non radiative dans l'état singulet 1E par conversion intersystème [97] (figure 1.3-b). Cette relaxation est suivie de la transition $^1E \rightarrow ^1A_1$ qui correspond à l'émission d'un photon infrarouge à 1042 nm. Le niveau 1A_1 se désexcite finalement dans l'état 3A_2 via une nouvelle transition non radiative. Ce deuxième chemin de désexcitation du centre NV ne va donc pas mener à l'émission de photons aux longueurs d'onde du visible. Lorsque la transition via l'état singulet se produit, nous observerons alors une chute de la photoluminescence (PL) émise par le centre NV, par rapport à la PL émise lors de la transition radiative $^3E \rightarrow ^3A_2$. Pour finir, il est important de noter que les transitions entre les niveaux d'énergie 3A_2 et 3E conservent le spin [102], et donc la valeur m_s des niveaux mis en jeu ($\Delta m_s = 0$). De plus, la transition non radiative via l'état singulet aura une plus grande probabilité d'avoir lieu pour l'état $|^3E; m_s = \pm 1\rangle$ que pour l'état $|^3E; m_s = 0\rangle$ (six fois plus importante environ) [102]. Une fois dans l'état 1E , la probabilité de désexcitation dans les états $|m_s = 0\rangle$ ou $|m_s = \pm 1\rangle$ sera en revanche identique.

Ainsi, ces règles de sélection des transitions d'énergie mènent aux deux propriétés optiques principales du centre NV, et dont nous tirerons profit pour réaliser des expériences d'imagerie magnétique. Tout d'abord, si l'on éclaire en continu le centre NV par un faisceau laser à 532 nm, ce dernier finira donc par se polariser complètement dans l'état fondamental $|m_s = 0\rangle$ au bout de plusieurs cycles d'excitation et de désexcitation [103], étant donné que la probabilité de désexcitation via l'état singulet est plus grande pour le niveau $|^3E; m_s = \pm 1\rangle$ que pour le niveau $|^3E; m_s = 0\rangle$. On parle alors de **polarisation optique du spin** du centre NV dans l'état de spin $|m_s = 0\rangle$. De plus, étant donné que la transition $^3A_2 \rightarrow ^3E$ conserve le spin, et que la transition de désexcitation via l'état singulet correspond à une chute de la PL émise par le centre NV, la mesure de cette PL nous permet donc de réaliser une **lecture optique de**

l'état de spin du centre NV. L'état $|m_s = 0\rangle$ (que nous noterons $|0\rangle$) est un état dit brillant et $|m_s = \pm 1\rangle$ (noté $|\pm 1\rangle$) est un état sombre (figures 1.3-b et 1.5-b).

1.2.3 Détection optique de résonance magnétique

La présence d'un champ magnétique extérieur lève la dégénérescence des niveaux $|\pm 1\rangle$ par effet Zeeman (figure 1.5-b). Nous pouvons mesurer expérimentalement l'écart entre ces deux niveaux $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$ grâce à l'acquisition de spectres de détection optique de résonance magnétique, ou spectres ODMR (*Optically Detected Magnetic Resonance*) [104]. De tels spectres, obtenus sous différents champs magnétiques extérieurs, sont représentés sur la figure 1.5-c.

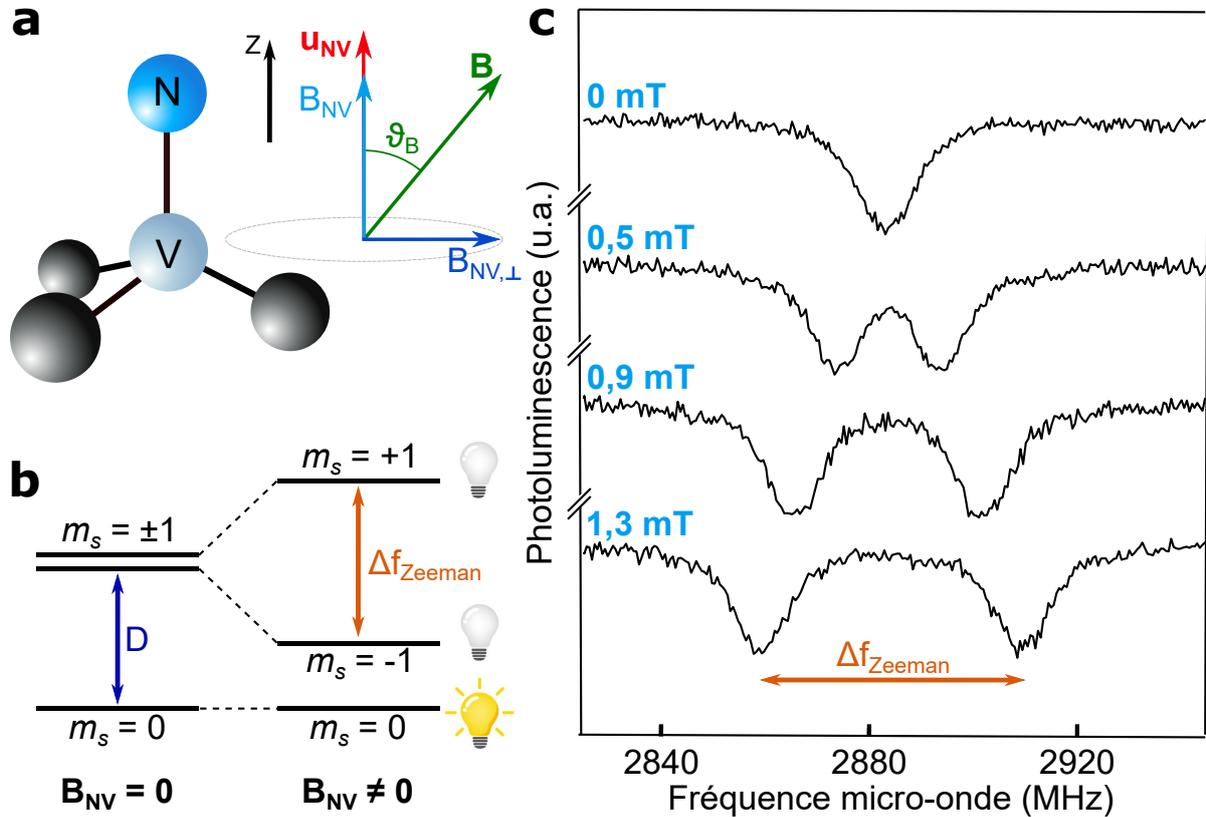


FIGURE 1.5 : Détection optique de résonances magnétique (ODMR). (a) Structure du centre NV dans un champ magnétique \mathbf{B} . Ce champ est décomposé en deux grandeurs B_{NV} et $B_{NV,\perp}$ parallèle et orthogonale à l'axe \mathbf{u}_{NV} . L'axe \mathbf{u}_{NV} est aligné avec l'axe Z de la base (X, Y, Z) associée au centre NV. (b) Structure d'énergie de l'état fondamental en présence d'un champ magnétique \mathbf{B} . Le champ sépare les niveaux $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$ par effet Zeeman, proportionnellement à la valeur de B_{NV} . (c) Spectres ODMR obtenus pour différentes valeurs de B_{NV} . La mesure quantitative de l'écartement Zeeman Δf_{Zeeman} nous permet d'en déduire la valeur de B_{NV} .

Les spectres ODMR correspondent à la PL émise par le centre NV lorsque l'on applique sur

ce dernier un champ micro-onde de fréquence variable autour de 2870 MHz. En l'absence de champ magnétique extérieur, nous observons une chute de PL lorsque la fréquence du champ micro-onde approche de 2870 MHz, car on réalise alors la transition d'énergie du niveau brillant $|0\rangle$ au niveau sombre $|\pm 1\rangle$ de l'état fondamental (figure 1.5-b). La largeur des raies ODMR dépend de l'environnement du centre NV. Elle est limitée par son temps de cohérence [104]. L'excitation laser et micro-onde élargissent également ces raies par élargissement inhomogène [105]. En présence d'un champ magnétique extérieur, nous allons observer deux chutes de PL sur le spectre ODMR (figure 1.5-c). Elles sont obtenues aux deux fréquences micro-ondes correspondant aux transitions $|0\rangle \rightarrow |-1\rangle$ et $|0\rangle \rightarrow |+1\rangle$ (figure 1.5-b). Les états sombres $|-1\rangle$ et $|+1\rangle$ sont séparés d'une grandeur Δf_{Zeeman} qui est, au premier ordre, proportionnelle au champ magnétique ressenti par le centre NV (voir la section 1.3.2).

Ainsi, l'acquisition de spectres ODMR, via la détection optique de la PL émise par le centre NV, nous permet d'en déduire la valeur du champ magnétique ressenti par celui-ci. En approchant un centre NV à proximité de l'échantillon étudié, nous allons donc pouvoir cartographier le champ magnétique émis à sa surface.

1.3 Hamiltonien de l'état fondamental du centre NV

Nous allons à présent détailler le comportement physique du centre NV en présence d'un champ magnétique extérieur, dans le but d'interpréter et de quantifier les mesures expérimentales du décalage Zeeman observé sur les spectres ODMR.

1.3.1 Expression de l'opérateur Hamiltonien

Pour ce faire, nous allons utiliser l'opérateur Hamiltonien \mathcal{H} , qui décrit les propriétés physiques de l'état fondamental du centre NV lorsque ce dernier est soumis à un champ \mathbf{B} , orienté selon un angle θ_B par rapport à l'axe \mathbf{u}_{NV} . Afin de simplifier cette étude, nous négligerons cependant le couplage hyperfin, dû aux interactions entre les spins nucléaires du centre NV. Dans la base (X, Y, Z) associée au centre NV, où l'axe Z est aligné avec \mathbf{u}_{NV} (figure 1.5-a), l'opérateur Hamiltonien de l'état fondamental s'écrit sous la forme [104] :

$$\mathcal{H} = hDS_Z^2 + hE(S_X^2 - S_Y^2) + g\mu_B\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}, \quad (1.1)$$

où h est la constante de Planck, μ_B le magnéton de Bohr, g le facteur de Landé [98]. S_X , S_Y et S_Z sont les matrices de Pauli associées à la base (X, Y, Z) et \mathbf{S} correspond à l'opérateur de spin. Le paramètre D définit la séparation à champ nul entre les états $|0\rangle$ et $|\pm 1\rangle$, due à l'inter-

action spin-spin entre les électrons du centre NV ($D \simeq 2870$ Hz). Le paramètre E permet de décrire l'action des contraintes mécaniques appliquées sur le centre NV par la maille cristalline du diamant. Ce paramètre dépend donc de la nature du diamant dans lequel se situe le centre NV. Il vaut quelques centaines de kHz pour des centres NV présents dans des diamants massifs, et quelques MHz pour des centres NV piégés dans des nanodiamants, en raison des contraintes mécaniques plus importantes. La dépendance à la température du paramètre D , ainsi que la dépendance au champ électrique du paramètre E , permettent d'utiliser le centre NV également comme capteur de température ou de champ électrique [26, 106].

En développant le produit scalaire entre le champ magnétique et l'opérateur de spin, l'expression de l'opérateur Hamiltonien peut être séparée en deux composantes \mathcal{H}_{\parallel} et \mathcal{H}_{\perp} , qui décrivent les interactions s'appliquant sur le centre NV respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe \mathbf{u}_{NV} :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{hDS_Z^2 + g\mu_B B_{\text{NV}} S_Z}_{\mathcal{H}_{\parallel}} + \underbrace{g\mu_B (B_X S_X + B_Y S_Y)}_{\mathcal{H}_{\perp}} + hE(S_X^2 - S_Y^2) \quad (1.2)$$

où l'on définit $B_{\text{NV}} = |\mathbf{B} \cdot \mathbf{u}_{\text{NV}}|$, projection du champ \mathbf{B} sur l'axe \mathbf{u}_{NV} , et $B_{\text{NV},\perp} = \|\mathbf{B} \wedge \mathbf{u}_{\text{NV}}\| = \sqrt{B_X^2 + B_Y^2}$, projection du champ magnétique dans le plan (X, Y) perpendiculaire à l'axe \mathbf{u}_{NV} . Les composantes B_{NV} et $B_{\text{NV},\perp}$ sont représentées sur la figures 1.5-a.

1.3.2 Détermination de la position des raies de résonance de spin

Pour déterminer les fréquences de résonance du centre NV, nous devons chercher les valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien. S'il est en principe possible d'obtenir une formule analytique, ce problème est en général traité numériquement [107]. La figure 1.6-b présente les valeurs des fréquences f_+ et f_- des deux raies ODMR attendues pour un centre NV soumis à un champ magnétique d'amplitude croissante, et orienté selon différents angles θ_B . Nous observons ainsi plusieurs régimes en fonction de l'amplitude du champ.

Cas d'un champ magnétique faible ($B < 10$ mT)

Dans cette configuration, $\mathcal{H}_{\perp} \ll \mathcal{H}_{\parallel}$, ce qui nous permet de simplifier l'expression du Hamiltonien. Cette condition peut s'écrire $g\mu_B B_{\text{NV},\perp} \ll hD$ (cf. formule 1.2), et concerne donc les champs $B_{\text{NV},\perp} \ll \frac{hD}{g\mu_B} \simeq 100$ mT. En pratique, cette condition est vérifiée pour des champs magnétiques d'amplitude inférieure à environ 10 mT, et c'est dans ce régime de champ faible que se situe la très grande majorité des expériences de magnéto-métrie réalisées avec le

centre NV. La diagonalisation du Hamiltonien simplifié nous permet de déduire l'expression de la position des raies ODMR dans ce régime :

$$f_{\pm} = D \pm \sqrt{E^2 + (g\mu_B B_{NV})^2}. \quad (1.3)$$

Notons que pour un **champ magnétique nul**, la position des raies ODMR est donc donnée par $f_{\pm} = D \pm E$. Ces raies sont séparées de la grandeur $\Delta f = 2E$, et sont centrées sur la valeur D (figure 1.6-a). Ainsi, l'acquisition d'un spectre ODMR à champ nul nous permet de déterminer les valeurs des paramètres D et E propres au centre NV étudié.

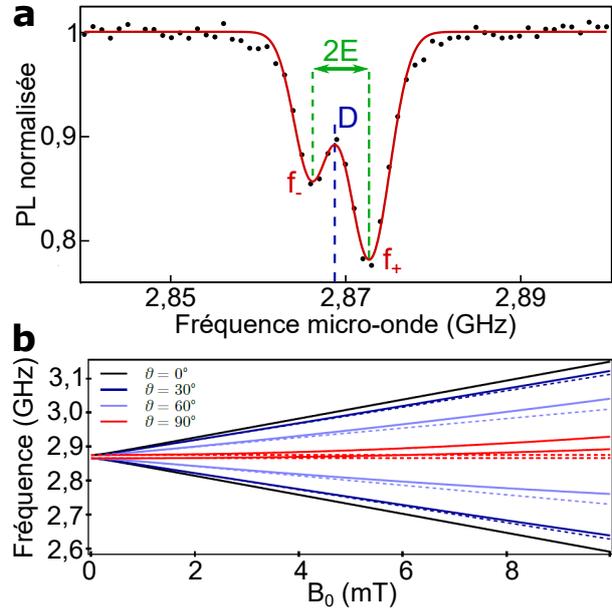


FIGURE 1.6 : Étude des raies ODMR avec la pression. (a) Spectre ODMR obtenu à champ nul. Les raies ODMR f_+ et f_- sont écartées par l'effet des contraintes mécaniques du diamant, d'une valeur égale à $2E$. La position centrale entre ces deux raies est donnée par le paramètre D . (b) Évolution des positions des raies f_+ et f_- sous un champ magnétique d'amplitude B_0 , variant de 0 à 10 mT, et pour différents angles θ_B . Les droites en pointillés représentent l'évolution linéaire de l'équation 1.4. Les droites en traits pleins représentent les résultats obtenus par le calcul complet de la diagonalisation du Hamiltonien [107]. Plus le champ $B_{NV,\perp}$ (θ_B proche de 90°) est grand, plus l'évolution des positions des raies s'éloigne de l'approximation linéaire.

Pour un champ magnétique faible mais non nul, l'écart $\Delta f = f_+ - f_-$ entre les deux raies ODMR est donc directement relié à la valeur de B_{NV} et évolue en fonction du champ par effet Zeeman selon la formule :

$$\Delta f_{\text{Zeeman}} = 2g\mu_B B_{NV}, \text{ avec } 2g\mu_B = 56 \text{ MHz/mT}. \quad (1.4)$$

L'écartement entre les deux raies ODMR évolue ainsi linéairement par effet Zeeman en fonction de B_{NV} , avec un coefficient de proportionnalité de **56 MHz/mT** (droites en pointillés sur la figure 1.6-b). La mesure optique des raies ODMR nous permet donc d'en déduire de manière quantitative la valeur B_{NV} du champ magnétique projeté sur \mathbf{u}_{NV} . Il s'agit cependant d'une approximation qui devient caduque lorsque la composante $B_{NV,\perp}$ augmente.

Si le centre NV est soumis à un **très faible champ magnétique** tel que $g\mu_B \|\mathbf{B}\| < hE$ (cf. formule 1.1), nous ne pourrions donc pas observer l'écartement Zeeman entre les deux raies

ODMR pour en déduire la valeur de B_{NV} , car ce décalage sera inférieur à la grandeur $\Delta f = 2E$. Ce régime concerne les champs magnétiques $\|\mathbf{B}\| < \frac{\hbar E}{g\mu_B} \simeq 3,5 \mu\text{T}$, si nous considérons un centre NV présent dans une pointe en diamant micrométrique (sonde NV largement étudiée dans ce manuscrit) pour lequel $E \simeq 100 \text{ kHz}$ (voir la section 2.4.1). Cependant, il reste toujours possible de mesurer avec le centre NV de tels champs de très faible amplitude, en appliquant un champ magnétique extérieur pour séparer les deux raies d'une valeur Δf_{Zeeman} supérieure à $2E$.

Cas d'un champ magnétique fort ($B > 10 \text{ mT}$)

Nous considérons à présent que $B_{NV,\perp}$ n'est plus négligeable devant $\frac{\hbar D}{g\mu_B} \simeq 100 \text{ mT}$. En pratique, ce régime de champ fort s'applique pour des champs de plus de quelques mT ($\simeq 10 \text{ mT}$). Dans ce régime, le calcul complet de la diagonalisation du Hamiltonien est nécessaire pour obtenir la valeur des fréquences f_+ et f_- [107]. Le résultat de ce calcul est représenté par les droites en traits pleins sur la figure 1.6-b. Nous pouvons ainsi le comparer aux résultats obtenus par l'approximation linéaire de l'équation 1.4 (droites en pointillés sur la figure 1.6-b). Pour des champs \mathbf{B} inférieurs à 10 mT, l'erreur entre le calcul avec l'approximation linéaire et le calcul exact reste faible (inférieure à quelques %). Mais, cette approximation n'est plus valable si l'on considère un champ magnétique fort ($> 10 \text{ mT}$), en particulier lorsque l'angle θ_B devient important [107].

Dans ce régime de champ fort, les états de spin $|0\rangle$, $|+1\rangle$ et $|-1\rangle$ se mélangent et le nombre quantique m_s n'est plus adapté à la description des états d'énergie du centre NV. Les vecteurs propres issus de la diagonalisation du Hamiltonien correspondent alors à une superposition de ces états de spin. Ainsi, le processus de polarisation optique du spin présenté dans la section 1.2.3, qui permet l'acquisition des spectres ODMR, n'est plus réalisable. Ce mélange des états de spin en présence d'un fort champ hors axe entraîne donc une chute de la PL émise par le centre NV, ainsi qu'une chute rapide du contraste des raies ODMR, si bien qu'il n'est alors plus possible d'exploiter de tels spectres [108]. Le centre NV ne permet donc pas a priori de réaliser des mesures de champs magnétiques dans ce régime de fort champ. Nous nous attarderons en détail sur ce régime dans le chapitre 3 du manuscrit, via l'étude de matériaux fortement aimantés qui émettent par conséquent des champs magnétiques importants. Nous verrons en particulier qu'il est toujours possible d'obtenir des informations sur le champ magnétique par magnéto-métrie NV, même dans ce régime de fort champ, grâce à un mode d'imagerie optique du centre NV.

1.4 Avantages de la magnétométrie NV

Nous venons donc de voir que le centre NV peut être utilisé pour déduire la valeur d'un champ magnétique, via la mesure quantitative du décalage Zeeman des raies ODMR. De plus, les propriétés physiques propres à ce défaut du diamant, que nous venons de présenter dans ce chapitre, vont nous permettre de dresser la liste des avantages de la magnétométrie NV.

Tout d'abord, la résolution spatiale de l'imagerie magnétique est ultimement limitée par la taille de la sonde magnétique. En utilisant un centre NV unique, la résolution spatiale sera donc donnée par l'étalement de la fonction d'onde électronique du centre NV qui est d'une valeur de 0,6 nm [94]. Le centre NV permet ainsi d'atteindre une résolution spatiale atomique pour la mesure des champs magnétiques. En pratique, cette résolution est limitée par la distance d_{NV} entre le centre NV et la source du champ magnétique. Nous décrirons, dans le chapitre suivant, différents dispositifs expérimentaux de magnétométrie NV. Nous verrons que la distance d_{NV} , et donc la résolution spatiale, varient entre 30 nm et 150 nm [41, 50, 109] (section 2.4.4). Une telle résolution nanométrique n'est pas toujours atteinte par d'autres expériences de magnétométrie, telles que les techniques limitées par la diffraction optique du faisceau de collection comme la microscopie basée sur l'effet Kerr magnéto-optique (MOKE) [31].

De plus, le centre NV permet de détecter des champs magnétiques de faible amplitude, à partir de quelques μT . Il possède donc une très bonne sensibilité magnétique, définie comme l'amplitude minimale du champ magnétique détectable pendant un temps d'acquisition fixé [105]. La sensibilité magnétique, notée η , dépend des propriétés propres aux centres NV utilisés. Pour les expériences de magnétométrie NV, elle est typiquement inférieure à $10 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ [104]. Nous verrons, dans la section 2.4.2, le calcul détaillé de cette sensibilité pour un centre NV unique présent dans une pointe en diamant.

Le centre NV possède également les propriétés d'un spin unique, comme nous l'avons vu dans la section 1.2.2. Il ne génère donc qu'un très faible champ magnétique, qui ne vient pas perturber le champ magnétique que nous cherchons à mesurer. Ainsi, l'imagerie NV est non perturbative, ce qui peut représenter un atout notable pour l'étude de structures émettant de faibles champs pour les domaines du micro ou nanomagnétisme [110–112]. La possibilité de réaliser une mesure non perturbative n'est pas toujours possible avec la Microscopie à Force Magnétique (MFM), largement répandue pour l'étude des matériaux magnétiques [113–116]. En effet, la MFM utilise une pointe magnétique contenant de nombreux spins qui peuvent interagir avec les structures magnétiques étudiées et ainsi en modifier l'aspect. Cette interaction peut gêner l'interprétation des images obtenues en MFM dans certaines conditions expérimentales,

lors de l'étude de structures magnétiques faiblement aimantées et donc facilement modifiables sous l'action de la pointe magnétique [115].

Ces propriétés font de la magnéto métrie à centre NV une technique extrêmement compétitive et complémentaire à d'autres techniques d'imagerie magnétique. Une étude détaillée de la complémentarité de l'imagerie NV avec d'autres techniques usuelles de magnéto métrie peut être trouvée dans le manuscrit de thèse de T. Hingant, ancien doctorant du groupe [31]. Nous pouvons ainsi résumer les principaux avantages de la magnéto métrie NV :

- Résolution spatiale nanométrique $\simeq 50$ nm (déterminée par la hauteur de vol d_{NV})
- Haute sensibilité magnétique, typiquement inférieure ou égale à $10 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$
- Imagerie quantitative (via la mesure du décalage Zeeman Δf_{Zeeman})
- Imagerie non perturbative

Nous allons à présent voir, dans la suite de ce manuscrit, l'implémentation expérimentale du dispositif d'imagerie magnétique basée sur le centre NV du diamant. Nous nous intéresserons en particulier à la mise en place de l'imagerie magnétique NV dans des conditions expérimentales complexes : à température cryogénique (chapitre 2), à haute pression (chapitre 4), et pour des matériaux magnétiques fortement aimantés qui émettent des champs magnétiques de grande amplitude (chapitre 3). Ces études nous permettront non seulement de mettre en avant la polyvalence de l'imagerie NV en terme de conditions expérimentales [30,104], mais aussi de repousser les limites actuelles d'utilisation de cette technique d'imagerie magnétique.

Mise en place expérimentale de la magnétométrie NV

Sommaire

2.1	Introduction	44
2.2	Présentation générale du dispositif expérimental	45
2.3	Microscopie NV à Balayage	48
2.3.1	État de l'art de la MNVB	48
2.3.2	Microscopie optique confocale	49
2.3.3	Sonde magnétique basée sur un centre NV unique	52
2.3.4	Microscopie à force atomique	56
2.3.5	MNVB à température cryogénique	57
2.4	Caractérisation de la sonde NV	59
2.4.1	Spectre ODMR à champ nul	60
2.4.2	Sensibilité magnétique	60
2.4.3	Axe du centre NV : mesure de θ_{NV} et φ_{NV}	61
2.4.4	Résolution spatiale : mesure de d_{NV}	63
2.5	Illustration des modalités d'imagerie de la magnétométrie NV sur le GaMnAsP	68
2.5.1	Contexte pour l'étude du GaMnAsP	68
2.5.2	Description du matériau	70
2.5.3	Imagerie magnétique quantitative et mesure locale de l'aimantation	71
2.5.4	Imagerie d'une paroi de domaines : limite des forts champs	74
2.5.5	Imagerie <i>quench</i> : imagerie optique des champs forts	76
2.6	Conclusion et perspectives	77

2.1 Introduction

Nous avons vu dans le premier chapitre que le centre NV du diamant se révèle être un magnétomètre innovant grâce aux différentes propriétés qui caractérisent ce centre coloré et via la détection optique de spectres de résonance magnétique (spectres ODMR). L'utilisation du centre NV pour la magnétométrie permet d'atteindre des résolutions spatiales nanométriques, d'être sensible à de très faibles champs (de l'ordre de quelques dizaines de μT), d'effectuer une imagerie quantitative et non perturbative du champ, et peut être exploitée dans des conditions expérimentales variées en raison de la polyvalence de ce magnétomètre (en terme de température et de pression par exemple) [30, 104]. Dans ce chapitre, nous allons présenter la mise en œuvre expérimentale de la magnétométrie NV. Tout d'abord, nous verrons, dans la section 2.2, différentes configurations expérimentales d'utilisation du centre NV pour l'imagerie magnétique. Les résultats présentés dans ce manuscrit de thèse ont principalement été obtenus par microscopie optique confocale, avec un centre NV unique (chapitre 2 et 3) ou un ensemble de centres NV (chapitre 4).

Je détaillerai ensuite, dans la section 2.3, la technique de microscopie NV à balayage (MNVB) que j'ai principalement utilisée au cours de mon doctorat. Cette technique permet de réaliser des cartographies quantitatives du champ magnétique avec une résolution nanométrique grâce à l'utilisation d'un centre NV unique. Ce dispositif expérimental repose sur l'association d'un dispositif de microscopie optique confocale avec un microscope à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*), où la sonde AFM est fonctionnalisée à son extrémité par un centre NV unique grâce à l'utilisation de pointes en diamant. Les étapes de caractérisation de la sonde NV, nécessaires à l'interprétation des images magnétiques obtenues par MNVB, seront exposées dans la section 2.4. Nous verrons que de nombreuses études ont tiré profit de la MNVB pour imager différents systèmes du nanomagnétisme (matériaux multicouches de faible épaisseur, matériaux antiferromagnétiques, supraconducteurs, cristaux de van der Waals ...).

Enfin, j'illustrerai dans la section 2.5 différents modes d'imagerie de la magnétométrie NV, à savoir le mode ODMR-complet, utilisé pour réaliser une imagerie magnétique quantitative, et le mode d'imagerie dit *quench*, qui permet d'obtenir une cartographie rapide de la morphologie des structures magnétiques dans le régime de champ fort (de plus de quelques mT). Nous illustrerons ces différents modes d'imagerie de la MNVB avec l'étude expérimentale du matériau semi-conducteur ferromagnétique GaMnAsP, qui n'est magnétique qu'à basse température en raison de la faible valeur de sa température de Curie¹. Son étude nous permettra ainsi de mettre également en avant la possibilité de réaliser des études de magnétométrie NV même à

1. Température au-dessus de laquelle un matériau perd son aimantation permanente et passe d'une phase ferromagnétique à une phase paramagnétique.

température cryogénique (4 K pour les expériences présentées dans ce chapitre). Nous verrons, grâce à l'étude du GaMnAsP, que la microscopie NV à balayage nous permet de réaliser des cartographies quantitatives du champ magnétique, mais aussi d'effectuer des mesures locales de propriétés magnétiques des matériaux, afin de détecter et de quantifier les inhomogénéités magnétiques à l'échelle nanométrique, et ce même à basse température.

2.2 Présentation générale du dispositif expérimental

Comme nous l'avons vu dans la chapitre 1, la magnétométrie NV repose sur l'excitation optique des centres NV à l'aide d'un laser vert à 532 nm, suivi de la collection de la photoluminescence (PL) de fluorescence émise par ces centres NV, lors de leur désexcitation, à la longueur d'onde de 637 nm. L'application d'un champ micro-onde de fréquences variant autour de 2870 MHz, sur une plage d'environ 100 MHz, nous permet d'acquérir des spectres ODMR. La mesure optique du décalage Zeeman des raies ODMR permet de remonter à une valeur quantitative du champ magnétique B_{NV} ressenti par le centre NV, qui correspond à la projection du champ \mathbf{B} sur l'axe \mathbf{u}_{NV} du centre NV. La mesure optique de la PL du centre NV nous permet donc d'en déduire l'amplitude du champ magnétique. La figure 2.1 illustre le principe de fonctionnement de la magnétométrie NV, qui est principalement utilisée dans trois configurations expérimentales différentes.

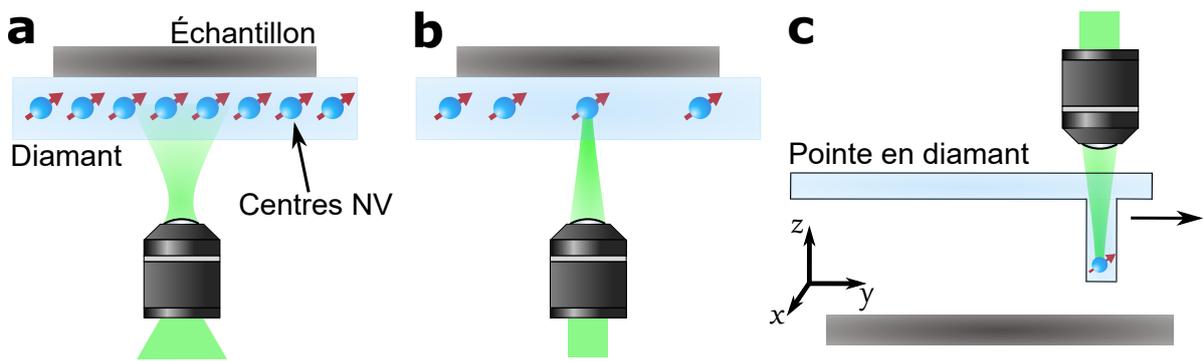


FIGURE 2.1 : Différentes configurations de la magnétométrie NV. (a) Microscopie NV en champ large. Il s'agit d'une approche très sensible utilisant une couche dense de centres NV, mais avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. (b) Microscopie confocale de centres NV implantés dans un diamant massif. Cette configuration présente une meilleure résolution spatiale, dans les trois directions de l'espace. (c) microscopie NV à balayage (MNVB). Un microscope confocal permet de collecter la PL d'un centre NV unique placé à l'extrémité d'une pointe en diamant. La pointe balaye l'échantillon grâce au dispositif AFM.

Tout d’abord, une première configuration expérimentale de la magnéto­métrie NV correspond à la microscopie NV en champ large schématisée sur la figure 2.1-a. Dans cette configuration, un morceau de diamant massif fortement dopé en centres NV est placé au-dessus de l’échantillon magnétique étudié. L’excitation d’un grand nombre de centres NV permet d’augmenter la sensibilité magnétique. Les expériences de microscopie NV en champ large qui ont été réalisées dans mon groupe de recherche présentent une densité en centre NV d’environ 10^4 NV.cm⁻² [117–119]. Ces centres NV ont été implantés dans un bloc de diamant pur, à une profondeur d’environ 20 nm, grâce à un système de faisceau d’ions focalisé (FIB pour *focus ion beam*), développé en collaboration avec la compagnie *Orsay Physics* (Fuveau, France) [79, 119, 120]. La PL émise par les centres NV est ensuite recueillie par une caméra CMOS¹. Cette configuration présente les avantages d’être facile à mettre en place, et de permettre la réalisation de cartographies magnétiques rapides (quelques secondes) sur de grandes surfaces (quelques dizaines de μm). L’imagerie champ large permet également d’effectuer une mesure vectorielle du champ magnétique. En effet, la mesure du champ B_{NV} , pour les quatre orientations \mathbf{u}_{NV} qui sont présentes dans un ensemble de centre NV, permet de remonter aux valeurs des trois composantes B_x , B_y et B_z du champ dans l’espace [118]². L’utilisation d’une forte densité de centres NV permet à la fois d’augmenter le rapport signal sur bruit ainsi que la sensibilité de la mesure magnétique, la sensibilité étant idéalement proportionnelle à la racine carrée du nombre de centres NV [107]. Mais la présence d’un grand nombre de centres NV présente aussi des contreparties, car le signal magnétique est moyenné sur un volume égal à la diffraction optique du faisceau laser. La résolution de ce mode d’imagerie est donc de l’ordre du μm^3 . Cette configuration ne permet pas d’étudier de manière quantitative des structures magnétiques nanométriques. Ainsi, la microscopie NV champ large sera la configuration privilégiée pour des cartographies magnétiques vectorielles, rapides (quelques minutes) et sensibles sur des zones micrométriques. Cette technique a permis d’obtenir plusieurs résultats scientifiques importants, en particulier pour la cartographie résolue de courants électriques [121–124], des contraintes mécaniques exercées sur des détecteurs à base de diamant [27], ou encore du déplacement neuronal dans des tissus biologiques [13]. Elle a également été utilisée pour imager des structures magnétiques sur de larges zones (quelques dizaines de μm^2), telles que les ondes de spin ou les mémoires magnétiques [125, 126].

1. IDS imaging, UI-3240CP Rev. 2

2. Plus de détails sur la mesure vectorielle du champ \mathbf{B} peuvent être trouvés dans le manuscrit de thèse de L. Toraille [118], doctorant du groupe qui a participé au développement du dispositif de magnéto­métrie NV à haute pression (chapitre 4).

3. La résolution limitée par la diffraction optique est donnée par le critère de Rayleigh avec la formule suivante : $R = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{ON}$, où ON correspond à l’ouverture numérique de l’objectif de microscope et λ correspond à la longueur d’onde de la lumière collectée. Pour notre expérience, $\lambda = 637$ nm et donc $R \simeq 1$ μm .

Au cours de mon doctorat, nous nous sommes principalement intéressés à des problématiques liées au nanomagnétisme, c'est-à-dire à l'étude de structures nanométriques qui émettent de faibles champs magnétiques (quelques dizaines de μT à quelques dizaines de mT) [110–112]. C'est pourquoi, j'ai eu davantage recours à d'autres configurations expérimentales, basées sur la microscopie NV confocale. Ces configurations sont représentées sur les figures 2.1-b et 2.1-c. La microscopie confocale, grâce au filtrage spatial du faisceau laser par un trou de faible dimension ($\simeq 50 \mu\text{m}$), appelé sténopé, permet de collecter la PL émise sur une zone de faible dimension de l'échantillon et uniquement dans le plan focal de l'objectif de microscope. D'autre part, cette technique permet d'utiliser des objectifs de plus grande ouverture numérique, et donc de maximiser la collection de la PL émise par les centres NV. Elle présente ainsi un meilleur rapport signal sur bruit. Nous reviendrons en détail sur le montage optique associé à la microscopie confocale dans la section 2.3.2.

Nous verrons, dans le chapitre 4, une utilisation de la microscopie confocale pour imager un ensemble dense de centres NV implantés dans un diamant massif (figure 2.1-b), dans le but de réaliser des expériences de spectroscopie. En effet, la collection des photons émis uniquement par les centres colorés présents dans le diamant permet de visualiser, avec un bon contraste, leur spectre de luminescence.

Le bon taux de collection de la microscopie confocale permet aussi de travailler avec un centre NV unique. La résolution de la mesure magnétique est alors limitée par la taille atomique du défaut NV dans la maille du diamant. Elle est donnée par l'étalement de la fonction d'onde électronique du centre NV, qui est d'environ $0,6 \text{ nm}$ [94]. L'utilisation d'un centre unique pour les expériences de magnétométrie NV nous permettrait donc d'atteindre une résolution spatiale nanométrique, ce qui pourrait se révéler être nécessaire pour l'étude de nombreux phénomènes du nanomagnétisme [110–112].

L'utilisation d'un centre NV implanté dans du diamant massif proche de l'échantillon (figure 2.1-b) permet de mesurer le champ magnétique au niveau de ce centre. Pour réaliser une image du champ de fuite de l'échantillon, il est essentiel de pouvoir balayer avec un centre NV unique différents points de la surface de cet échantillon. Le centre NV est donc couplé à un dispositif de microscopie à force atomique (AFM), grâce à l'utilisation de pointes en diamant micrométriques dans lesquelles un centre NV unique a été implanté [127, 128]. Ces pointes nous permettent de balayer la surface d'un échantillon avec le centre NV, afin de cartographier les structures magnétiques avec une résolution nanométrique. De plus, la microscopie AFM va également nous permettre d'amener le centre NV le plus près possible de la surface de l'échantillon, afin d'obtenir la meilleure résolution spatiale et la meilleure sensibilité magnétique possible.

L'utilisation d'un centre NV unique manipulé grâce à un dispositif AFM et étudié optiquement par microscopie confocale correspond à la microscopie NV à balayage (MNVB), qui est schématisée sur les figures 2.1-c et 2.2-a.

Dans la suite de ce chapitre, nous étudierons en détail le dispositif de MNVB avec pour objectif l'étude de structures magnétiques à l'échelle nanométrique. Nous verrons tout d'abord les différentes composantes de la MNVB, à savoir la microscopie optique confocale, la microscopie à force atomique AFM et pour finir la sonde AFM fonctionnalisée par un centre NV unique. Puis, nous trouverons, en fin de ce chapitre, une mise en œuvre expérimentale de la MNVB sur un échantillon ferromagnétique semi-conducteur à basse température.

2.3 Microscopie NV à Balayage

2.3.1 État de l'art de la MNVB

Les principes sur lesquels repose la microscopie NV à balayage ont été introduits pour la première fois en 2004 par M. Chernobrod et G. Berman [129]. La MNVB permet de réaliser des mesures magnétiques de manière non perturbative, avec une résolution spatiale nanométrique et avec une très bonne sensibilité magnétique [29, 30]. La première réalisation expérimentale d'un dispositif de MNVB a été effectuée en 2008 dans le groupe de J. Wrachtrup [130]. Ces dernières années, de nombreuses équipes de recherche ont su tirer profit de cette technique pour l'étude de différents matériaux. Dans un premier temps, plusieurs preuves de concept de la MNVB ont été effectuées à température ambiante sur des disques durs commerciaux ou des vortex magnétiques [104, 128, 131]. La microscopie NV a ensuite été exploitée pour imager la structure interne des parois de domaines, stabilisées dans des matériaux magnétiques multicouches de très faibles épaisseurs, ainsi que pour étudier leurs déplacements à l'échelle nanométrique [32–34]. Elle s'est montrée particulièrement adaptée à l'étude de matériaux magnétiques émettant de très faibles champs ($< 0,3$ mT), tels que les matériaux antiferromagnétiques [35–43]. Des études à basse température (4 à 90 K) ont également été menées sur des vortex magnétiques présents dans des matériaux supraconducteurs [56, 57] ou sur les domaines magnétiques dans des cristaux de van der Waals [44, 45]. Quelques études se sont focalisées sur l'étude des skyrmions magnétiques, qui émettent des champs magnétiques légèrement plus importants, jusqu'à 8 mT [49, 50]. Mais, comme nous allons le voir plus tard dans ce chapitre (section 2.5.4), les études quantitatives par MNVB ne sont pour le moment limitées qu'aux matériaux générant des champs de faible valeur, et deviennent complexes à mettre en œuvre sur des matériaux émettant des champs d'amplitude supérieures à environ 10 mT.

2. MISE EN PLACE EXPÉRIMENTALE DE LA MAGNÉTOMÉTRIE NV

La figure 2.2 donne une vision schématique détaillée du principe de fonctionnement de la MNVB. Elle repose sur l'utilisation d'un centre NV unique, associé à un dispositif de microscopie optique confocale et de microscopie à force atomique. L'antenne micro-onde sert à l'acquisition de spectres ODMR, afin de remonter à la valeur du champ magnétique B_{NV} ressenti par le centre NV. Ainsi, nous pouvons obtenir, grâce à ce dispositif, une cartographie 2D du champ magnétique au-dessus de l'échantillon.

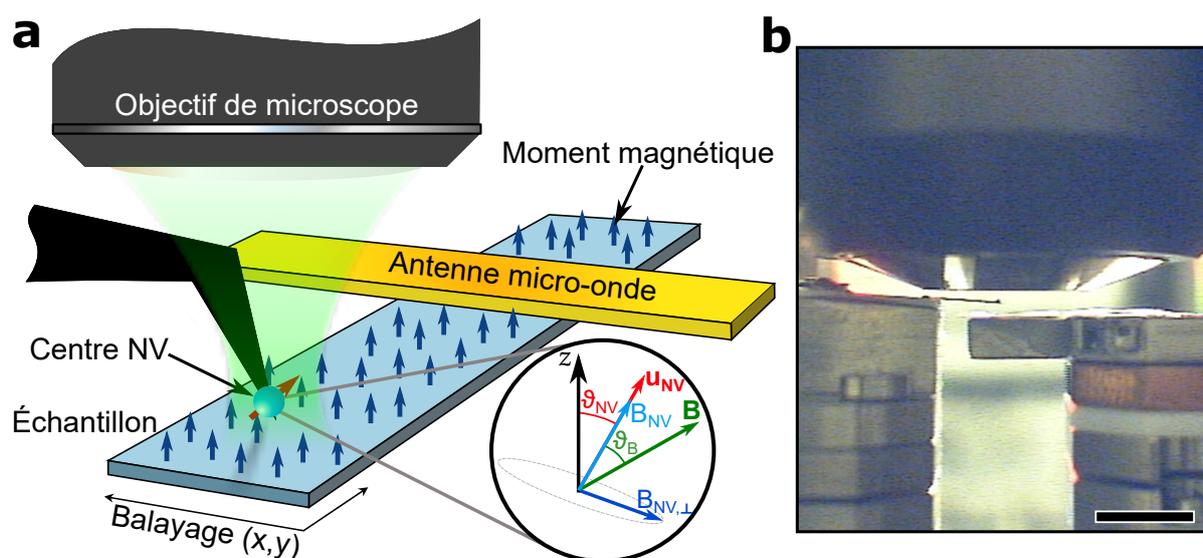


FIGURE 2.2 : Microscopie NV à balayage (MNVB). (a) Représentation schématique de la MNVB, qui repose sur la combinaison d'un centre NV unique, d'un microscope à force atomique (AFM) et d'un microscope optique confocal. Ce dispositif permet de réaliser des cartes 2D du champ magnétique émis par un échantillon avec une grande sensibilité magnétique (détection de champs de quelques μT) et avec une résolution spatiale nanométrique. (b) Photographie du dispositif AFM utilisé pour la MNVB (barre d'échelle = 5 mm). On distingue sur la gauche la pointe AFM fonctionnalisée par un centre NV unique et sur la droite l'échantillon magnétique étudié. Ils se situent tous les deux sous l'objectif de microscope. On peut également observer les tours des capteurs piézoélectriques utilisés pour les déplacements de la pointe et de l'échantillon.

2.3.2 Microscopie optique confocale

La première étape du montage optique de magnétométrie NV consiste à éclairer le centre NV avec le faisceau d'excitation généré par un laser vert à la longueur d'onde de 532 nm^1 , comme nous pouvons le voir sur le schéma du montage optique de la figure 2.3. Une lame $\lambda/2$ et un cube séparateur de polarisation (PBS pour *polarizing beam splitter*), situés en sortie de ce laser, permettent de contrôler la puissance optique du faisceau d'excitation. Ce faisceau est en-

1. GEM 532 laser quantum ou Verdi-V6 Coherent

suite couplé dans une fibre optique à maintien de polarisation¹, afin de conserver la polarisation rectiligne que possède le faisceau en sortie du laser. Une lame $\lambda/2$ permet de choisir la direction de la polarisation rectiligne du faisceau d'excitation, afin d'optimiser le signal de PL émis par le centre NV [132]. Le faisceau d'excitation est ensuite réfléchi par le miroir dichroïque², puis focalisé par un objectif de microscope sur le ou les centre(s) NV présent(s) dans une matrice de diamant. Le choix de l'objectif dépend du mode d'imagerie choisi (microscopie champ large ou confocale), de la taille de la zone voulant être imagée, et des éventuelles contraintes expérimentales (vitre d'une chambre à vide nécessitant par exemple un objectif avec une longue distance de travail).

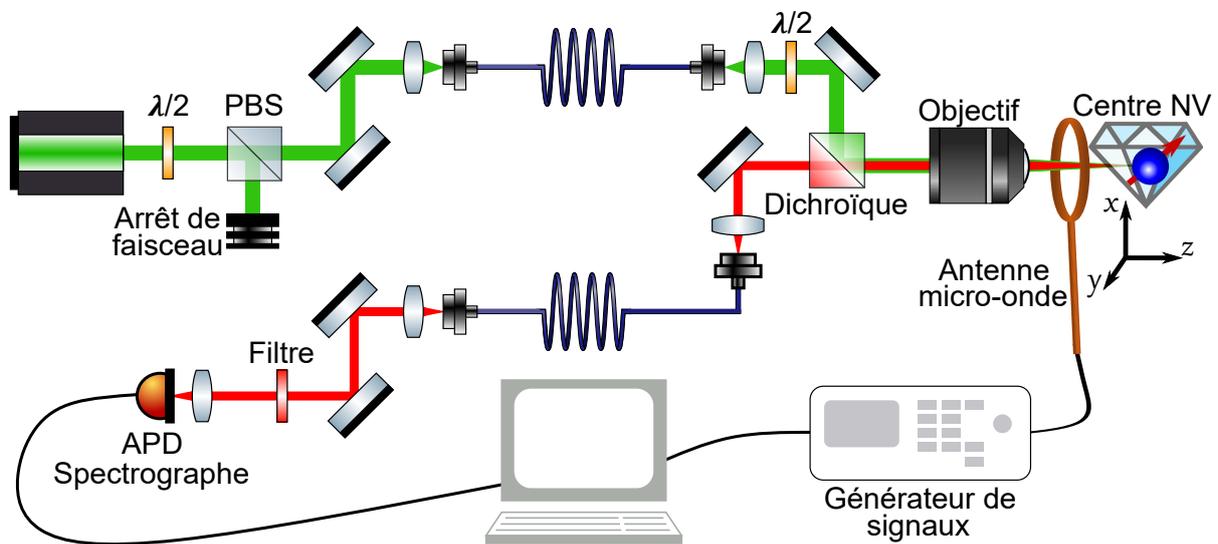


FIGURE 2.3 : Montage optique. Montage optique d'une expérience de microscopie confocale NV. Le faisceau d'excitation à 532 nm est représenté en vert. Le faisceau de fluorescence du centre NV à 637 nm, représenté en rouge, peut être collecté par une photodiode à avalanche (APD) ou par un spectrographe.

L'objectif utilisé en microscopie confocale présente une grande ouverture numérique, afin de maximiser la collection des photons émis par le centre NV unique. Au cours de mon doctorat, j'ai eu recours à différents types d'objectifs : un objectif maximisant la collection pour les études à température ambiante (Olympus $\times 100$; ON = 0,9; WD³ = 1 mm), des objectifs avec une bonne collection mais également robustes pour les études à température cryogénique (Attocube ON = 0,82; WD = 0,65 mm et Partec ON = 0,82; WD = 0,2 mm), et des objectifs avec des grandes distances de travail pour les imageries magnétiques dans des cellules à enclumes de diamant, présentées dans le chapitre 4 (Olympus $\times 20$; ON = 0,4; WD = 22 mm). Cependant, l'augmentation de la distance de travail se fait au détriment de la collection. En dehors des

1. Thorlabs P3-488PM-FC-2

2. LM01-552 Semrock

3. WD indique la distance de travail de l'objectif (*working distance*)

études réalisées à haute pression avec les cellules à enclumes de diamant, l'utilisation d'objectifs maximisant la collection est préférable, afin d'être en mesure de détecter des centres uniques. Mais, la faible distance de travail associée à ces objectifs (entre 0,2 et 1 mm) nécessite d'amener la pointe AFM et l'échantillon très proche de l'objectif, comme nous pouvons le voir sur la photographie de la figure 2.2-b.

Les centres NV éclairés à travers l'objectif par le faisceau à 532 nm vont donc être excités optiquement, avant de se relaxer dans leur état fondamental en émettant une radiation visible dans le rouge autour de $\lambda_{ZPL} = 637$ nm (cf. section 1.2.2). La PL émise par les centres NV est ensuite collectée à travers le même objectif. Ce faisceau à 637 nm est transmis par le miroir dichroïque, ce qui permet de séparer les faisceaux d'excitation et de collection (figure 2.3). Le faisceau de collection se propage ensuite à travers une fibre à maintien de polarisation. L'entrée de cette fibre possède un faible diamètre ($\simeq 50$ nm) et va donc jouer le rôle du diaphragme confocal, qui va filtrer spatialement le faisceau de collection. Ce filtrage spatial, propre à la microscopie confocale, permet de ne collecter la PL émise par les centres NV que sur un volume de faible dimension, inférieur à $1 \mu\text{m}^3$, qui est situé dans le plan focal objet de l'objectif. Sur notre dispositif de microscopie confocale, nous obtenons grâce à ce filtrage spatial une résolution dans le plan (axe x et y sur la figure 2.3) d'environ 150 nm et une résolution en profondeur (axe z , qui correspond à l'axe optique) d'environ 600 nm.

En sortie de fibre, le faisceau de collection à 637 nm est ensuite filtré spectralement par un filtre passe-bande de 660 à 734 nm¹. Le filtre permet de retirer les photons parasites, tels que ceux émis par le laser à 532 nm, ou encore ceux émis par l'état neutre NV^0 du centre NV, à la longueur d'onde de 575 nm [83]. Enfin, la PL émise par le centre NV est collectée photon par photon par une photodiode à avalanche (APD pour *avalanche photodiode*²). L'utilisation d'APD nous permet de détecter la PL relativement faible émise par des centres NV uniques. Deux APD disposées selon un montage d'interférométrie de Hanbury Brown et Twiss permettent également d'identifier de manière non équivoque un centre NV unique, via la mesure de la fonction d'auto-corrélation $g^{(2)}$ d'un émetteur quantique [133]. Les photons collectés peuvent également être dirigés vers un spectrographe, dans le but d'étudier le spectre de luminescence des centres NV.

Enfin, pour pouvoir utiliser le centre NV comme magnétomètre grâce à l'acquisition de spectres ODMR, il est nécessaire d'appliquer sur ce dernier un champ micro-onde à une fréquence variable autour de 2870 MHz. Nous utilisons pour ce faire un générateur de signaux micro-ondes³ qui délivre des signaux ondulatoires à une fréquence variant sur une plage de

1. Semrock FF01-697/75
 2. SPCM-AQRH Excelitas Technologies
 3. Rohde & Schwarz SMB100A

100 KHz à 3 GHz, et avec une puissance maximale de 25 dBm. Le générateur nous permet de générer un courant dans un fil de cuivre, ou dans une antenne en or directement lithographiée sur l'échantillon. Ces antennes vont ensuite rayonner un champ micro-onde à la fréquence imposée par le générateur. Elles sont placées à proximité du centre NV, à une distance de moins de 30 μm , afin de permettre la réalisation des transitions entre les états de spin du niveau fondamental du centre NV. Le balayage des fréquences délivrées par le générateur nous permet d'acquérir les spectres ODMR présentés précédemment (section 1.2.3). Le pilotage informatique permettant l'acquisition des spectres ODMR et des cartographies magnétiques ou de photoluminescence est réalisé grâce à des logiciels développés en *LabVIEW* ou à l'aide du logiciel *Qudi* [134] développé dans le groupe de F. Jelezko à l'Université de Ulm (Allemagne).

2.3.3 Sonde magnétique basée sur un centre NV unique

Une première approche pour obtenir une sonde NV consiste en l'accrochage d'un nanodiamant renfermant un centre NV unique à l'extrémité d'une pointe AFM standard [135] grâce aux interactions de faible portée. Cette technique fut utilisée dans un premier temps par la communauté scientifique autour du centre NV [33, 34, 104, 130, 131, 136, 137], mais elle présente certains inconvénients qui rendent son exploitation complexe en pratique. En effet, l'étape d'accrochage peut s'avérer assez difficile et longue, ce qui est d'autant plus gênant que le nanodiamant peut tomber ou se déplacer sur la pointe AFM au cours d'expérience, et qu'il est donc nécessaire de répéter à nouveau l'étape de fonctionnalisation de la pointe. Mais, la limitation principale de cette technique de fonctionnalisation correspond au faible taux de collection des photons fluorescés par un centre NV unique présent dans la nanodiamant. En effet, une grande partie de la PL reste piégée par réflexions totales dans le nanodiamant, en raison du fort indice du diamant [107]. Cette faible collection nécessite donc d'augmenter les temps d'acquisition des expériences de magnétométrie NV et requiert que le système reste stable pendant l'acquisition. Ainsi, l'utilisation de nanodiamants fonctionnalisés à l'extrémité de pointes AFM complexifie les expériences de MNVB.

C'est pourquoi, la communauté de recherche liée au centre NV s'est tournée vers une autre méthode : l'utilisation de pointes en diamant renfermant un centre NV unique à leur extrémité. De telles pointes sont commercialisées depuis peu par deux jeunes entreprises QZabre [138] (Zurich, Suisse) et Qnami [139] (Bâle, Suisse). L'aspect de ces pointes est présenté sur la figure 2.4. Davantage de détails sur l'étude comparée entre l'utilisation de pointes en diamant et de pointes AFM standards fonctionnalisées par un nanodiamant peuvent être trouvés dans le manuscrit de thèse de T. De Guillebon, doctorant de mon groupe de recherche [136].

Processus de fabrication des pointes en diamant

Le processus de fabrication des pointes en diamant est quant à lui détaillé dans les références [127, 128]. Il repose sur l'implantation d'atomes d'azote ^{14}N dans un bloc de diamant ultra-pur et poli. Un soin particulier est apporté afin que les centres NV soient les plus proches possible de la surface, et donc de la source magnétique étudiée. En effet, comme nous le verrons dans la section 2.4.4, la distance d_{NV} entre le centre NV et la surface de l'échantillon magnétique est directement reliée à la résolution spatiale et à la sensibilité de la magnétométrie NV. Le diamant est ensuite recuit (vers 800°C), ce qui permet de déplacer des lacunes présentes dans le diamant vers les atomes d'azote implantés. L'association de ces derniers va former un centre NV. Des centres uniques sont ensuite identifiés par une expérience d'interférométrie de Hanbury Brown et Twiss [133]. Les pointes en diamant sont gravées par lithographie électronique autour des centres NV uniques. Suite à cette étape, une plaque de diamant de $20\ \mu\text{m}$ de long, $3\ \mu\text{m}$ de large, et environ $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, est obtenue. Un pilier en diamant de $1\ \text{à}\ 2\ \mu\text{m}$ de long et d'un diamètre de $200\ \text{nm}$ se situe sur celle-ci (figure 2.4-c). L'extrémité du pilier contient le centre NV unique.

L'étape finale de mise en service de ces sondes NV consiste à transférer la pointe en diamant à l'extrémité d'un diapason de pointe AFM standard. La plaque en diamant qui supporte le pilier est donc fixée, à l'aide d'une colle UV activée optiquement, à une pointe en quartz, colorée en doré sur les figures 2.4-b et 2.4-c. Cette pointe est à son tour rattachée par colle UV au diapason de quartz des pointes AFM (figures 2.4-a et 2.4-b). L'oscillation du diapason AFM permet de contrôler la position du pilier en diamant de façon similaire à une pointe AFM. Nous sommes à présent en mesure de balayer l'échantillon magnétique avec un centre NV unique de manière contrôlée, grâce à la boucle de rétroaction utilisée pour les pointes AFM, comme nous allons le voir dans la section suivante 2.3.4.

Orientation du centre NV dans les pointes en diamant

Il est aussi important de noter que les pointes en diamant commercialisées sont taillées à partir d'une maille de diamant d'orientation [100]. Le centre NV implanté dans la pointe peut donc prendre quatre orientations différentes (cf. section 1.2.1). L'angle θ_{NV} forme ainsi, pour ces quatre orientations, un angle d'environ $54,7^\circ$ avec l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Des pointes en diamant avec une maille cristalline du diamant d'orientation [111] ont également récemment été développées [109], bien qu'elles soient plus difficiles à fabriquer. Le centre NV est dans ce cas toujours orienté perpendiculairement à la surface balayée, ce qui facilite l'analyse du champ magnétique mesuré, minimise la chute du contraste OMDR due à

de forts champs perpendiculaires à \mathbf{u}_{NV} , et enfin optimise la collection de la PL émise par le NV [109]. Mais de telles pointes ne sont pas encore commercialisées pour le moment.

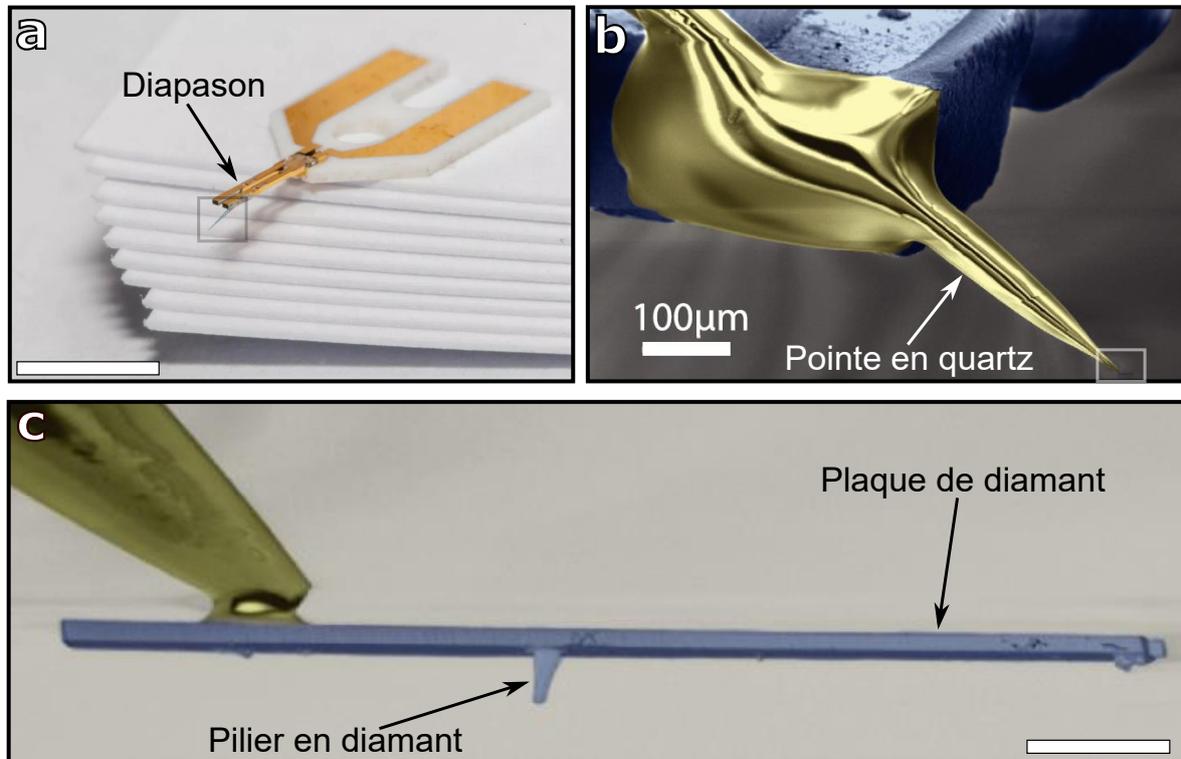


FIGURE 2.4 : Pointes en diamant. (a) Photographie du support complet d'une pointe en diamant (barre d'échelle = 5 mm). Cette image est extraite du site internet de la compagnie QZabre [138]. Le diapason du dispositif AFM est indiqué en doré. (b) Image obtenue par microscopie électronique et extraite de la référence [127]. Cette image correspond à une vue agrandie de la zone encadrée sur l'image (a). La pointe en quartz, colorée en doré, permet de relier le diapason à la pointe en diamant. (c) Image en microscopie électronique extraite de la référence [127] (barre d'échelle = 3 μm). Cette image correspond à une vue agrandie de la zone encadrée sur l'image (b). La plateforme en diamant qui maintient en son centre le pilier en diamant, d'environ 1 à 2 μm de long, est colorée en bleu. Un centre NV unique est implanté à l'extrémité de ce pilier en diamant.

Avantages et inconvénients des pointes en diamant

L'utilisation de pointes en diamant peut cependant présenter quelques inconvénients. En effet, les performances de balayage AFM des pointes en diamant sont inférieures à celles des pointes AFM standards [135]. La topographie mesurée par une pointe en diamant sera modulée par le diamètre du pilier en diamant, qui ne possède pas une forme effilée optimale pour un balayage AFM. Cependant, les performances de balayage des pointes en diamant sont suffisantes pour établir et maintenir le contact avec l'échantillon, ainsi que pour avoir une connaissance

globale de la topographie des surfaces balayées. Pour obtenir une étude précise de cette topographie, il sera certainement nécessaire d'effectuer un balayage avec une pointe AFM standard, avant ou après la cartographie du champ magnétique réalisée avec la pointe en diamant. De plus, certaines pointes peuvent ne pas présenter des propriétés idéales en fonction des matériaux magnétiques étudiés (centre NV implanté trop profondément, ou pas assez, contraste ODMR trop faible ...). Chaque pointe devra donc être caractérisée avec soin, comme nous le verrons dans la section 2.4, avant d'être utilisée pour réaliser des images magnétiques par MNVB.

L'emploi de pointes en diamant présente surtout plusieurs avantages majeurs pour les expériences de magnéto-métrie NV. Tout d'abord, le pilier en diamant dans lequel se trouve le centre NV unique joue aussi un rôle de guide d'onde en recueillant une grande partie de la PL émise par le centre NV. Les expériences réalisées avec des pointes en diamant présentent donc de très bons taux de collection de photons, dix fois plus importants qu'avec l'utilisation de nanodiamants accrochés à l'extrémité de pointes AFM [136]. Les figures 2.5-a et 2.5-b mettent en évidence la PL émise par le centre NV et guidée dans le pilier en diamant. Comme le montre la courbe de saturation présentée sur la figure 2.5-c, un taux de collection à saturation¹ de typiquement plusieurs centaines de milliers de coups par seconde (kcps.s^{-1}) reçus sur la photodiode à avalanche est obtenu pour un centre unique présent dans une pointe en diamant, contre typiquement quelques dizaines de kcps.s^{-1} pour un centre unique présent dans un nanodiamant. Pour mesurer le taux de collection à saturation, l'évolution de la PL du centre NV est ajustée par l'équation $PL = PL_{\text{sat}} \cdot \frac{P_{\text{laser}}}{P_{\text{laser}} + P_{\text{sat}}}$, où PL_{sat} correspond à la PL du centre NV à saturation, P_{laser} correspond à la puissance du laser d'excitation et P_{sat} correspond à la puissance laser nécessaire pour que le centre NV éclairé émette 50% de sa PL à saturation (figure 2.5-c).

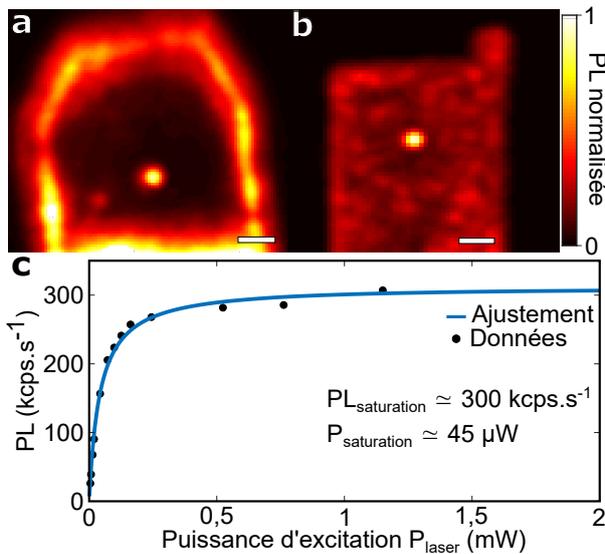


FIGURE 2.5 : Propriétés optiques des pointes en diamant. (a, b) Cartographie de luminescence d'une pointe en diamant issue de l'entreprise QZabre, Qnami (barre d'échelle = $1 \mu\text{m}$). On distingue la plateforme en diamant qui supporte le pilier au sein duquel se trouve le centre NV unique. La PL émise par le centre NV est guidée par le pilier en diamant. (c) Courbe de saturation obtenue avec l'objectif Olympus ($\text{ON} = 0,9$) sur un centre NV unique présent dans une pointe en diamant. Une PL à saturation d'environ 300 kcps.s^{-1} et une puissance de saturation d'environ $45 \mu\text{W}$ sont mesurées suite à l'ajustement des données expérimentales.

1. Obtenu avec l'objectif Olympus $\text{ON} = 0,9$.

Le très bon taux de collection optique des pointes en diamant permet d’avoir un meilleur rapport signal sur bruit, en comparaison avec les centres NV présents dans des nanodiamants, et facilite l’acquisition rapide et avec un bon contraste (entre 10 et 20%) des spectres ODMR. Une récente étude a démontré qu’il était encore possible d’accroître ce taux de collection grâce à l’ingénierie de la forme de la pointe en diamant [140]. De plus, la pureté du diamant d’origine à partir duquel est taillé la pointe permet d’obtenir des valeurs plus élevées pour le temps de cohérence du centre NV, et permet ainsi d’augmenter la sensibilité magnétique [104, 127, 141]. Enfin, les distances d’implantation des atomes d’azote sont assez faibles (quelques dizaines de nm) et laissent présager une très bonne résolution spatiale pour les expériences de MNVB, comprise entre 30 à 150 nm [41, 50, 109].

2.3.4 Microscopie à force atomique

Nous allons décrire dans cette section le dispositif AFM qui nous permet d’approcher le centre NV, présent par exemple dans une pointe en diamant, au contact de l’échantillon étudié puis de scanner sa surface afin d’imager le champ magnétique émis par cet échantillon.

Afin de réaliser des cartographies magnétiques, nous devons contrôler les positions de la pointe AFM et de l’échantillon de manière indépendante. Ils sont ainsi situés sur deux tours composées de six platines piézoélectriques chacune¹ (figures 2.6-a et 2.2-b). Trois positionneurs piézoélectriques permettent d’effectuer des déplacements (x, y, z) grossiers, avec une portée de 3 mm sur chaque axe [142]. Trois platines de translation piézoélectrique (scanneurs piézoélectriques) permettent d’effectuer des déplacements (x, y, z) nanométriques, avec des portées de $30 \times 30 \times 4,3 \mu\text{m}$ à température ambiante et de $15 \times 15 \times 2 \mu\text{m}$ à température cryogénique ($\simeq 4 \text{ K}$). Ces platines piézoélectriques nous permettent de placer le centre NV, situé à l’extrémité de la pointe AFM, au point de focalisation de l’objectif de microscope (figure 2.6-a).

Nous allons à présent approcher l’échantillon magnétique de la pointe AFM, en utilisant la deuxième tour de platines piézoélectriques, et grâce à une boucle de rétroaction PID (proportionnelle, intégrale, dérivée). Le diapason en quartz auquel est fixé la pointe AFM (cf. figure 2.4-a) est excité par un transducteur piézoélectrique (figure 2.6-b) à une fréquence de 32 kHz [135]. À cette fréquence, les bras du diapason rentrent en résonance et entraînent avec eux la pointe AFM. Cette dernière oscille horizontalement avec une très faible amplitude, de l’ordre du nanomètre. L’excitation piézoélectrique de la pointe génère un courant qui dépend de l’amplitude et de la phase de ces oscillations. Ce signal électrique est ensuite amplifié, puis détecté par le contrôleur AFM. La pointe AFM oscille avec une phase et une amplitude constante lorsque l’échantillon

1. Attocube ANPxyz101

se trouve loin de cette dernière. Cependant, les oscillations de la pointe sont modifiées lorsque l'échantillon se rapproche, puis lorsqu'il rentre en contact avec la pointe. La mesure du signal électrique des oscillations permet donc de détecter ce contact et de contrôler la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon.

Une fois le contact établi, la boucle de rétroaction PID permet de stabiliser l'amplitude (ou la phase) du signal électrique des oscillations de la pointe, en contrôlant sa position selon l'axe z grâce à la platine piézoélectrique (figure 2.6-a). Nous pouvons ainsi déduire la topographie de l'échantillon, à l'échelle nanométrique, à partir de la mesure de la position en z de la pointe AFM. La boucle PID permet de maintenir le contact lors des balayages de la surface de l'échantillon, sur des zones allant jusqu'à quelques dizaines de μm^2 .

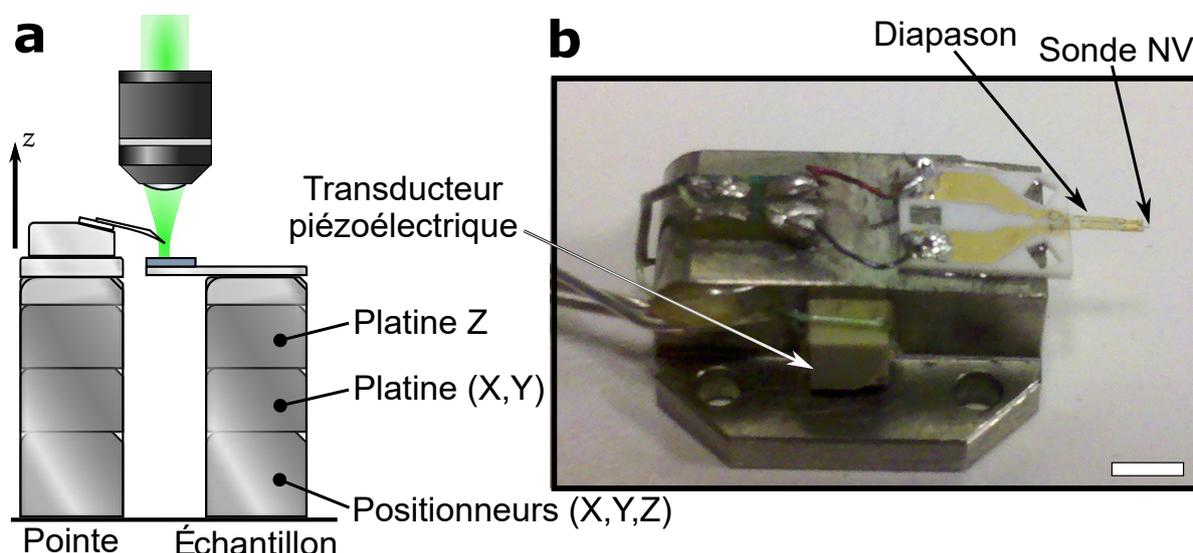


FIGURE 2.6 : Microscopie à Force Atomique (AFM). (a) Représentation schématique du dispositif AFM utilisé pour la MNVB. On visualise les deux tours des capteurs piézoélectriques (six capteurs par tour) qui permettent un déplacement (x, y, z) fin et grossier de la pointe et de l'échantillon. (b) Photographie du support de la pointe AFM utilisé sur notre expérience (barre d'échelle = 3 mm). Le transducteur piézoélectrique permet de faire rentrer en résonance le diapason de quartz. Le courant électrique généré par l'excitation piézoélectrique est amplifié puis détecté afin de mesurer et de contrôler la distance entre l'échantillon et la pointe.

2.3.5 MNVB à température cryogénique

De nombreux matériaux ne présentent des propriétés magnétiques qu'à basse température. C'est le cas par exemple des matériaux supraconducteurs [56, 57], des oxydes [143], des systèmes magnétiques deux dimensions d'épaisseur atomique [44, 45] ou des matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques (section 2.5). Une partie importante de mon doctorat a donc concerné la mise

en place d'un dispositif de MNVB fonctionnant à basse température. En effet, un des avantages du centre NV réside dans la polyvalence de son utilisation, étant donné qu'il présente des propriétés de magnétomètre, aussi bien à température ambiante qu'à température cryogénique.

Le dispositif de microscopie à force atomique, constitué de l'échantillon, de la pointe AFM et de l'objectif de microscope (voir les figures 2.6-a et 2.2-b), est situé à l'extrémité d'une canne d'un mètre de long (figure 2.7). Cette canne peut être placée dans un cryostat pour effectuer des expériences de magnétométrie à température cryogénique. La partie optique du dispositif vient couronner cette dernière, à l'extérieur du cryostat. La tête optique permet d'amener, via la fibre d'excitation, le faisceau laser à 532 nm qui est ensuite réfléchi par le miroir dichroïque et se propage le long de la canne jusqu'à atteindre l'objectif de microscope, pour être finalement focalisé sur le centre NV (trajet représenté en vert sur la figure 2.7). La PL émise à 637 nm par le centre NV est collectée en suivant le même chemin, avant d'être transmise par le miroir dichroïque jusqu'à la fibre de collection (trajet rouge sur la figure 2.7). Les fibres optiques d'excitation et de collection sont reliées à une table optique, où est mis en forme le laser d'excitation et où se situe le dispositif de collection de la PL (APD ou spectrographe), que nous avons présenté sur la figure 2.3.

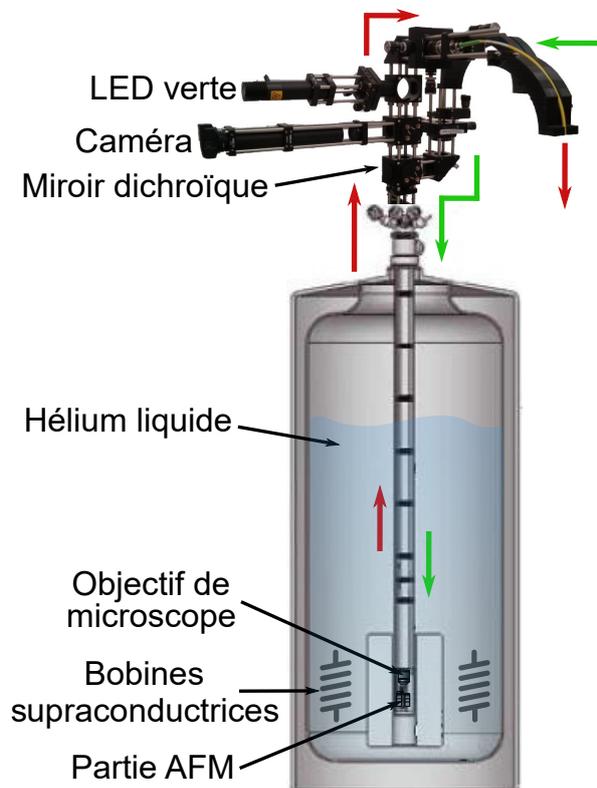


FIGURE 2.7 : Dispositif expérimental de MNVB à température cryogénique. La canne d'un mètre de long permet de placer la partie AFM au fond d'un cryostat refroidi par un bain d'hélium liquide (4 K). La partie AFM, présentée sur les figures 2.6-a et 2.2-b, ainsi que l'objectif de microscope se situent à l'extrémité inférieure de la canne. Une tête optique couronne cette dernière, afin de soutenir les fibres optiques du faisceau laser d'excitation à 532 nm (représenté en vert) et du faisceau de collection à 637 nm (représenté en rouge). La PL est collectée par microscopie confocale, mais une source LED verte et une caméra placées sur la tête optique permettent également d'effectuer une imagerie champ large rapide, dans le but de se repérer facilement sur la pointe AFM et sur l'échantillon.

Pour les études à basse température, nous avons eu recours à un cryostat refroidi par un bain d'hélium liquide à la température de 4 K (figure 2.7). Il possède des bobines supraconductrices, qui doivent être complètement immergées dans le bain d'hélium liquide. Ces bobines sont nécessaires pour la caractérisation du centre NV (voir la section 2.4), mais aussi pour de nombreuses études magnétiques, afin par exemple de contrôler, par des impulsions de champ magnétique, le déplacement des parois de domaines (voir la section 2.5.1). La présence de ces bobines nécessite donc de posséder un grand volume d'hélium liquide afin de les immerger complètement. La canne nous permet de placer le dispositif AFM, et donc le centre NV, au fond du cryostat et au centre des bobines supraconductrices.

Avant d'immerger la canne dans le cryostat, nous la plaçons dans une chambre à vide à 10^{-4} mbar. Environ 50 mbar d'hélium gazeux sont ajoutés dans la chambre, pour jouer le rôle de gaz d'échange entre le dispositif AFM et le bain d'hélium liquide du cryostat. Un capteur de température et une résistance chauffante se situent sous l'échantillon, afin de mesurer et de contrôler la température de l'échantillon. La température à ce niveau peut ainsi varier entre 4 et 100 K.

Le dispositif cryogénique que nous venons de décrire (tours piézoélectriques, canne, cryostat, bobines supraconductrices) a été développé par la compagnie Attocube (Munich, Allemagne) [144]¹. Il a été ensuite appliqué et optimisé pour la MNVB à basse température grâce aux travaux réalisés par L. Rondin [107], L. Martinez, T. Hingant [31] et T. de Guillebon [136]. Plusieurs résultats prometteurs ont été obtenus dans mon groupe de recherche par MNVB à température ambiante [33, 34, 104, 131]. Ces résultats ont donc motivé le développement de la MNVB à température cryogénique. L'accès aux basses températures nous permet de nous intéresser à de nouvelles catégories de matériaux et de phénomènes magnétiques, tels que le déplacement de parois de domaines dans les semi-conducteurs magnétiques dilués, comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre (section 2.5.1). J'ai donc pu bénéficier des développements techniques effectués sur notre dispositif de MNVB à basse température pour réaliser, avec T. de Guillebon, les premières images magnétiques à température cryogénique.

2.4 Caractérisation de la sonde NV

Nous allons à présent nous intéresser à l'étape de caractérisation de la sonde NV utilisée (pointe en diamant, nanodiamant ou diamant massif). Il s'agit d'une étape nécessaire avant de pouvoir cartographier les champs magnétiques des échantillons étudiés. En effet, afin d'inter-

1. Cryostat à bain d'hélium liquide attoLIQUID1000 ou cryostat à boucle fermée attoDRY1000.

préter les cartographies magnétiques obtenues par magnétométrie NV, il est indispensable de connaître l'orientation \mathbf{u}_{NV} , ainsi que la hauteur de vol d_{NV} du centre NV utilisé. Ces étapes de caractérisation nous permettent de déduire la valeur et la structure du champ magnétique de la mesure quantitative du décalage Zeeman Δf_{Zeeman} associé. La mesure de la sensibilité magnétique de la sonde NV utilisée nous renseignera également sur l'amplitude des champs magnétiques pouvant être étudiés par notre dispositif.

2.4.1 Spectre ODMR à champ nul

Tout d'abord, la première étape de caractérisation de la sonde NV consiste en l'acquisition d'un spectre ODMR à champ nul (figure 2.8). Ce spectre ODMR, ainsi que les étapes de caractérisation des sections suivantes, ont été réalisés sur la même pointe en diamant. Nous pouvons déduire de ce spectre les valeurs du paramètre de séparation à champ nul D (centre des raies ODMR) et du paramètre de contrainte E (relié à l'écartement des niveau $|m_s = +1\rangle$ et $|m_s = -1\rangle$ à champ nul) du centre NV utilisé.

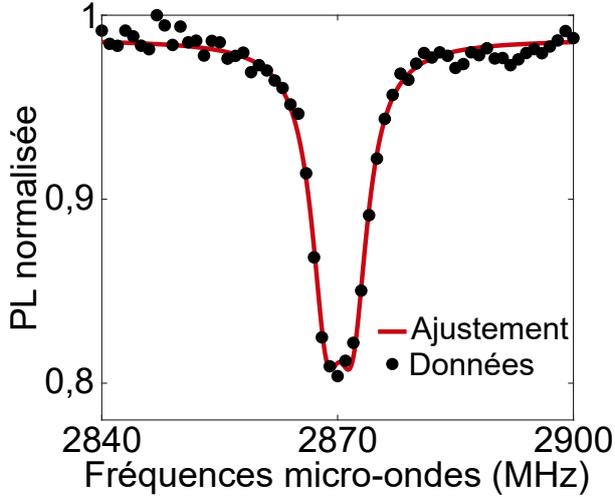


FIGURE 2.8 : Spectre ODMR de la pointe étudiée. Spectre réalisé en l'absence de champ magnétique extérieur, sur la pointe en diamant caractérisée tout au long de cette section. Cette pointe est fournie par la compagnie QZabre [138]. Nous pouvons déduire de ce spectre les valeurs de $D = 2870$ MHz (centre du spectre ODMR) et $E \simeq 1,6$ MHz (demi-écart entre les deux pics ODMR) propres à ce centre NV.

2.4.2 Sensibilité magnétique

La sensibilité magnétique de la sonde NV utilisée peut également être déduite du spectre ODMR à champ nul. Elle est notée η et correspond à la variation minimale de champ détectable δB pendant un temps d'acquisition Δt . Elle s'exprime à l'aide de la formule suivante [105] :

$$\eta = \delta B \cdot \sqrt{\Delta t} \simeq \alpha \frac{h}{g\mu_B} \frac{\Delta f_{\text{raie}}}{C\sqrt{R}}$$

où h est la constante de Planck, g le facteur de Landé du centre NV [98], μ_B le magnéton

de Bohr¹, Δf_{raie} la largeur de la raie ODMR, C le contraste de cette raie, R le niveau de PL et α est un paramètre qui dépend du profil de la raie de résonance de spin. Dans notre cas, $\alpha = \frac{4}{3}\sqrt{3} \simeq 0,77$ car les raies ODMR présentent un profil Lorentzien (figure 2.8). La valeur de la sensibilité η varie donc en fonction de la sonde NV et de la configuration expérimentale utilisée.

Dans le cas des pointes en diamant, les valeurs de ces paramètres sont sensiblement identiques d'une pointe à l'autre. Nous pouvons supposer que $D \simeq 2870$ MHz, cette valeur ne variant que de quelques kHz entre différentes pointes. La largeur de raie Δf_{raie} est de l'ordre de 5 MHz. Le contraste C varie quant à lui entre 10 et 20% et le taux de collection à saturation R pour un centre unique est de l'ordre de 500 kcps.s⁻¹ (figure 2.5-c). Ces paramètres nous permettent de mesurer la valeur typique de sensibilité magnétique attendue pour des pointes en diamant : $\eta \simeq 1,5 \mu\text{T.Hz}^{-1/2}$. Les centres NV implantés dans ces pointes peuvent donc facilement être sensibles à des champs magnétiques inférieurs à quelques dizaines de μT [40, 41]

Il est possible d'augmenter la valeur de cette sensibilité en ayant recours à une excitation optique et micro-onde impulsionnelle, qui limitent l'élargissement Δf_{raie} des raies ODMR [105], ou encore grâce à l'optimisation de l'environnement du centre NV pour améliorer le taux de collection [145, 146]. De tels dispositifs ont permis d'obtenir une sensibilité maximale de 0,9 pT.Hz^{-1/2} avec un échantillon de diamant fortement dopé en volume par des centres NV [147].

2.4.3 Axe du centre NV : mesure de θ_{NV} et φ_{NV}

Une autre grandeur du centre NV importante à caractériser correspond à l'axe unitaire \mathbf{u}_{NV} , décrit dans le référentiel (x, y, z) du laboratoire. L'orientation de cet axe est donnée par les angles θ_{NV} et φ_{NV} , représentés sur la figure 2.9-a. Pour mesurer ces angles, nous utilisons un dispositif de bobines de Helmholtz 3-axes qui permet de générer un champ magnétique \mathbf{B} dans toutes les directions de l'espace. Ce champ est caractérisé, dans le repère (x, y, z) , par les angles θ'_B et φ'_B ². Les bobines de Helmholtz sont alimentées par un générateur de courant pouvant délivrer un courant de 3 A maximum. Les résultats présentés sur la figure 2.9 ont été obtenus avec un champ $\|\mathbf{B}\| = 1$ mT. L'écartement Zeeman entre les niveaux $|m_s = +1\rangle$ et $|m_s = -1\rangle$ soumis à ce champ \mathbf{B} s'exprime donc, dans le régime des champs faibles, à l'aide de la formule suivante : $\Delta f_{\text{Zeeman}} = 2g\mu_B B_{\text{NV}}$ (cf. section 1.3.2). En nous aidant de la figure 2.9-a, nous pouvons écrire le champ B_{NV} , projeté sur l'axe \mathbf{u}_{NV} , en fonction des angles (θ'_B, φ'_B) et $(\theta_{\text{NV}}, \varphi_{\text{NV}})$ via l'expression suivante :

1. $h \simeq 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$; $g \simeq 2,003$; $\mu_B \simeq 9,274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$
 2. Les angles (θ'_B, φ'_B) sont définis par rapport à l'axe z (figure 2.9-a). Ces angles seront utilisés pour la mesure de l'axe du centre NV. Dans le chapitre 3, nous utiliserons, pour décrire le champ magnétique, les angles (θ_B, φ_B) définis par rapport à l'axe \mathbf{u}_{NV} (voir les figures 2.2-a et 3.3-a).

$$B_{\text{NV}} = \|\mathbf{B}\| \cdot (\cos(\theta'_B) \cos(\theta_{\text{NV}}) + \sin(\theta'_B) \sin(\theta_{\text{NV}}) \cos(\varphi'_B - \varphi_{\text{NV}})), \quad (2.1)$$

où $\|\mathbf{B}\| = 1$ mT est imposé par les bobines de Helmholtz et $E = 1,6$ MHz (cf. figure 2.8). L'angle $\theta'_B = 90^\circ$ est fixé à l'aide des bobines de Helmholtz, le champ \mathbf{B} se situe donc dans le plan (x, y) du référentiel du laboratoire. Ainsi, $B_{\text{NV}} = \|\mathbf{B}\| \cdot \sin(\theta_{\text{NV}}) \cos(\varphi'_B - \varphi_{\text{NV}})$. Nous faisons ensuite varier φ'_B de 0 à 180° , avec un pas de $4,5^\circ$, en modifiant l'amplitude du courant envoyé à travers les bobines de Helmholtz. Un spectre ODMR est mesuré pour chaque angle φ'_B , afin d'en déduire l'écartement Zeeman Δf_{Zeeman} correspondant (figure 2.9-b). L'écartement maximal est mesuré lorsque $\varphi'_B = \varphi_{\text{NV}}$, c'est-à-dire lorsque $B_{\text{NV}} = \|\mathbf{B}\| \cdot \sin(\theta_{\text{NV}})$. La valeur de $\varphi_{\text{NV}} = \varphi'_{B, \text{max}}$ est donc déduite à partir de la position de l'écartement maximal Δf_{max} . Nous avons ainsi mesuré $\varphi_{\text{NV}} = 93^\circ \pm 2^\circ$ pour la pointe en diamant étudiée dans cette section.

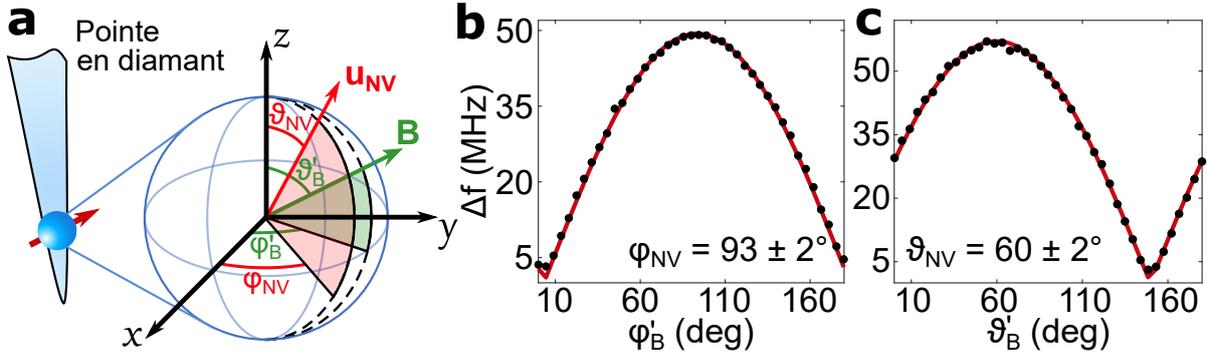


FIGURE 2.9 : Mesure de l'axe du centre NV. (a) Représentation schématique du champ magnétique \mathbf{B} – caractérisé par les angles (θ'_B, φ'_B) – et de l'axe \mathbf{u}_{NV} – caractérisé par les angles $(\theta_{\text{NV}}, \varphi_{\text{NV}})$ – dans le référentiel (x, y, z) du laboratoire. (b) Mesure de φ_{NV} . L'angle θ'_B est fixe et φ'_B varie. Lorsque l'écartement Δf_{Zeeman} est maximum, nous avons $\varphi'_B = \varphi_{\text{NV}}$. (c) Mesure de θ_{NV} . L'angle $\varphi'_B = \varphi_{\text{NV}}$ est fixe et θ'_B varie. Lorsque l'écartement Δf_{Zeeman} est maximum, nous avons $\theta'_B = \theta_{\text{NV}}$.

Nous répétons le même procédé mais en fixant à présent $\varphi'_B = \varphi_{\text{NV}}$ et en faisant maintenant varier θ'_B de 0 à 180° , avec un pas de $4,5^\circ$. Ainsi, $B_{\text{NV}} = \|\mathbf{B}\| \cdot (\cos(\theta'_B) \cos(\theta_{\text{NV}}) + \sin(\theta'_B) \sin(\theta_{\text{NV}}))$. Nous mesurons l'écartement Δf_{Zeeman} correspondant à chaque valeurs de θ'_B (figure 2.9-c). L'écartement est maximum lorsque $\theta'_B = \theta_{\text{NV}}$, c'est-à-dire lorsque $B_{\text{NV}} = \|\mathbf{B}\|$. En effet, nous mesurons bien un écartement maximal $\Delta f_{\text{Zeeman, max}} \simeq 56$ MHz, ce qui correspond à l'écartement Zeeman attendu pour un champ $\|\mathbf{B}\| = 1$ mT. Nous déduisons ainsi la valeur $\theta_{\text{NV}} = 120^\circ \pm 2^\circ$ pour la pointe en diamant étudiée ici.

Il est important de noter que les pointes en diamant commercialisées ont une orientation cristallographique $[100]$, ce qui impose deux possibilités pour la valeur de l'angle θ_{NV} dans la gamme $[0, 180^\circ]$: $\theta_{\text{NV}} \simeq 54,7^\circ$ ou $125,3^\circ$ (cf. section 1.2.1). Nous retrouvons donc bien la valeur

attendue pour un diamant d'orientation [100]. La légère différence entre la valeur de l'angle θ_{NV} mesurée et la valeur attendue vient de la façon dont nous positionnons la pointe en diamant sur son support (voir la figure 2.6-a). Le pilier en diamant ne sera donc pas parfaitement aligné avec l'axe z du référentiel du laboratoire.

2.4.4 Résolution spatiale : mesure de d_{NV}

La mesure de la hauteur de vol d_{NV} de la sonde NV utilisée est une étape essentielle car, comme nous l'avons évoqué dans la section 1.4, elle est directement reliée à la résolution spatiale de la magnéto-métrie NV. En effet, de manière équivalente au critère de Rayleigh en optique, la résolution spatiale pour l'imagerie magnétique est définie comme le pouvoir de séparation de deux sources de champ magnétique séparées d'une distance d (figure 2.10).

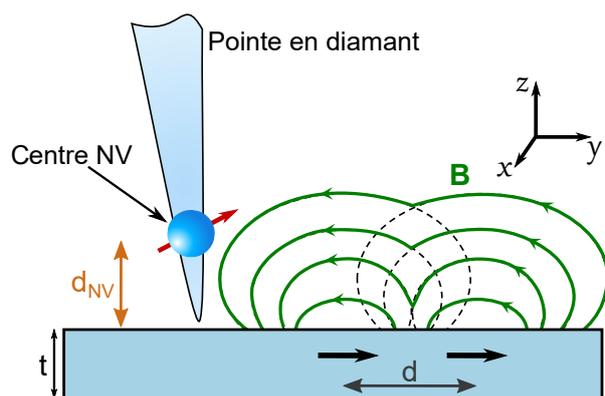


FIGURE 2.10 : Résolution spatiale de la magnéto-métrie NV. On représente sur cette figure deux dipôles magnétiques présents dans un échantillon et séparés d'une distance d . Ces dipôles émettent un champ magnétique dont les lignes de champ sont représentées en vert. Si la hauteur de vol d_{NV} est plus grande que la distance d , alors les champs des deux dipôles seront superposés et le centre NV ne pourra pas les discerner.

Bien que le centre NV possède une taille atomique, il ne se trouve pas au contact direct des sources de champs dans les expériences de magnéto-métrie NV. Ce dernier se situe au sein d'une structure en diamant (pointe en diamant, nanodiamant ou même enclumes de diamant présentées dans le chapitre 4), qui est amenée au contact de l'échantillon magnétique étudié. Le pouvoir de séparation de deux sources distinctes de champs est donc limité par la distance entre le centre NV et la source du champ magnétique (figure 2.10). Il faut ainsi prendre en compte pour le calcul de la résolution spatiale, la profondeur d'implantation du centre NV dans le diamant, l'épaisseur de l'échantillon magnétique, ainsi que la nature non parfaite du contact entre la sonde NV et l'échantillon (présence d'une pellicule d'eau entre les deux par exemple qui empêche d'effectuer un contact direct etc.). La résolution magnétique est donc donnée par la distance d_{NV} , que nous définissons ici comme étant la distance entre la surface de l'échantillon et le centre NV présent dans la maille du diamant. Si la hauteur d_{NV} est trop grande par rapport à la distance d , les champs magnétiques émis par chaque source seront indiscernables.

Protocole de mesure

Le protocole de mesure de d_{NV} pour les sondes NV utilisées en MNVB a été développé par T. Hingant [31]. Il est schématisé sur la figure 2.11-a et repose sur la mesure quantitative du champ de fuite émis par les bords de piste d'un matériau ferromagnétique. Nous allons tout d'abord simuler ce champ de fuite généré par le changement local de l'aimantation. Nous considérons pour ce faire un parallélépipède rectangle constitué d'une multitude de moments magnétiques alignés spatialement dans la direction $+z$ (figure 2.11-a). Ce parallélépipède est infini dans la direction y et possède une épaisseur t de l'ordre du nm. L'aimantation (exprimée en $A.m^{-1}$) du matériau étudié correspond à la distribution volumique des moments magnétiques. Elle est caractérisée numériquement par la valeur de l'aimantation à saturation M_{sat} (en $A.m^{-1}$), qui est une propriété intrinsèque du matériau [148]¹.

Pour simuler le champ magnétique \mathbf{B} émis par cette structure, nous exploitons l'analogie entre l'électrostatique et la magnéto-statique [31]. Nous modélisons donc notre parallélépipède uniformément aimanté comme étant constitué en surface de "charges" magnétiques fictives, représentées sur la figure 2.11-a. Ce dernier est donc équivalent à un condensateur plan électrique, pour lequel le calcul du champ électrique est bien connu. Ainsi, nous pouvons définir un potentiel magnétique V , par analogie au potentiel électrique d'un condensateur plan, puis en déduire la valeur du champ magnétique généré par le parallélépipède grâce à la relation $\mathbf{B} = -\nabla V$. Nous obtenons donc dans notre configuration :

$$\begin{aligned} B_x(x,z) &= \frac{\mu_0 M_{sat}}{4\pi} \ln\left(\frac{x^2 + (z + \frac{t}{2})^2}{x^2 + (z - \frac{t}{2})^2}\right) \\ B_y(x,z) &= 0 \\ B_z(x,z) &= \frac{\mu_0 M_{sat}}{2\pi} \left[\text{atan}\left(\frac{x}{z + \frac{t}{2}}\right) - \text{atan}\left(\frac{x}{z - \frac{t}{2}}\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Nous considérons ici seulement des altitudes z supérieures à la dizaine de nm, afin de simuler le champ de fuite \mathbf{B} que ressentira le centre NV à la hauteur de vol d_{NV} . Nous pouvons donc faire l'hypothèse $z \gg t$, ce qui permet de simplifier les expressions :

$$\begin{aligned} B_x(x,z) &= \frac{\mu_0 I_s}{2\pi} \frac{z}{x^2 + z^2} \\ B_z(x,z) &= -\frac{\mu_0 I_s}{2\pi} \frac{x}{x^2 + z^2}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

où l'on introduit l'aimantation surfacique $I_s = M_{sat} \times t$ (en Ampère). L'évolution des composantes B_x et B_z en fonction de la variable x , et en considérant $z = d_{NV} + \frac{t}{2}$, sont tracées sur les figures 2.11-b et 2.11-c. La largeur des courbes obtenues dépend de d_{NV} , et leur hauteur

1. Ces deux grandeurs sont reliées par la formule $\mathbf{M} = M_{sat} \times \mathbf{m}$, où \mathbf{m} est un vecteur unitaire qui indique la direction de l'aimantation \mathbf{M}

2. MISE EN PLACE EXPÉRIMENTALE DE LA MAGNÉTOMÉTRIE NV

du rapport I_s/d_{NV} . Ainsi, la mesure expérimentale du champ de fuite émis par les bords d'une piste magnétique nous permet de remonter à la valeur de d_{NV} de la sonde NV utilisée, ainsi qu'à la valeur de I_s du matériau magnétique étudié.

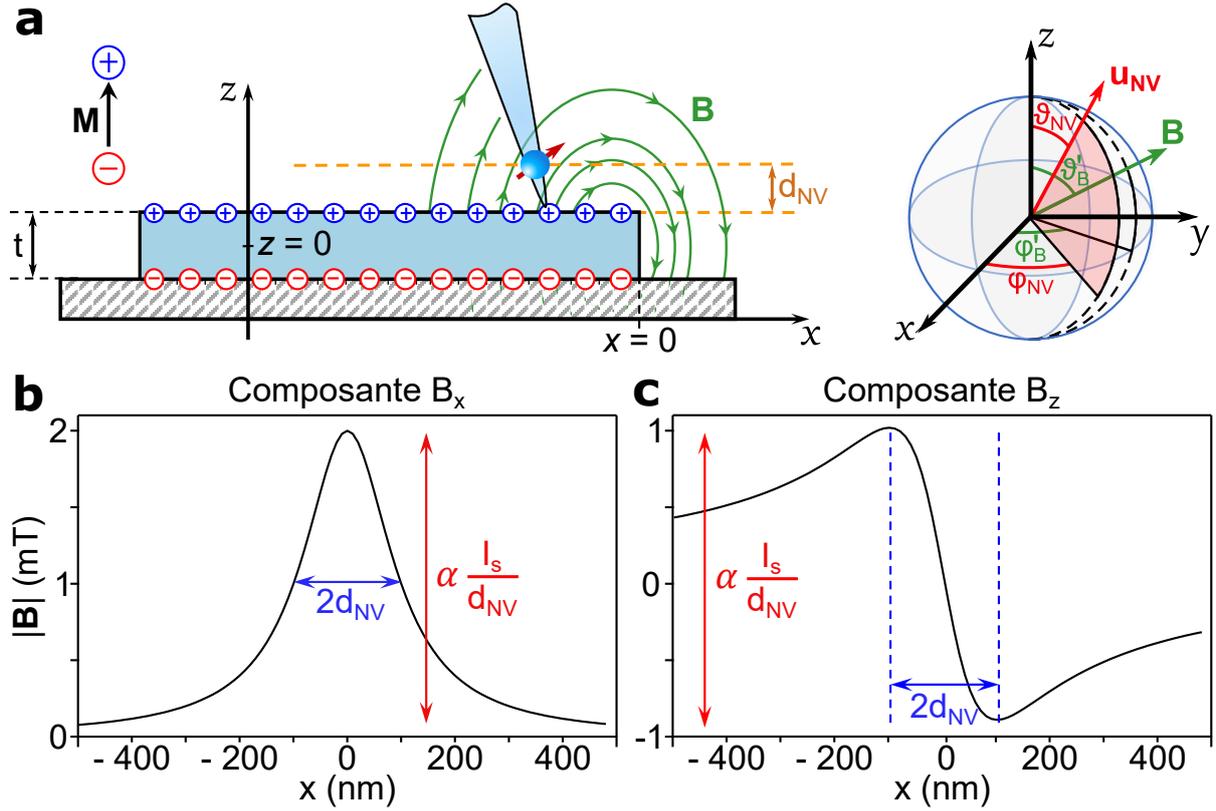


FIGURE 2.11 : Champ magnétique créé par un bord de piste. (a) Représentation schématique d'une piste magnétique, balayée par une pointe en diamant renfermant un centre NV unique caractérisé par une hauteur de vol d_{NV} et un axe u_{NV} . Par analogie à un condensateur plan électrique, les moments magnétiques de la piste sont représentés par des charges de signes opposés. (b, c) Composantes du champ magnétique B_x , B_z selon l'axe x , produites par le bord de la piste magnétique ($x = 0$) d'épaisseur $t = 50$ nm, d'aimantation à saturation $M_{sat} = 20$ kA.m $^{-1}$, et simulées pour une hauteur de vol $d_{NV} = 75$ nm.

La mesure des composantes B_x et B_z se déduit de la mesure optique du décalage Zeeman des pics ODMR (figure 2.12-a), et en tenant compte de la direction de l'axe u_{NV} , que nous avons obtenue au préalable grâce à la mesure des angles θ_{NV} et ϕ_{NV} (figure 2.9), des valeurs D et E déduites du spectre ODMR à champ nul (figure 2.8), et de la topographie enregistrée lors du balayage du bord de piste avec la pointe en diamant.

Mise en application pour un lot de pointes en diamant

Nous allons à présent mettre en pratique ce protocole de mesure de d_{NV} . La figure 2.12 présente l'étude expérimentale menée sur une pointe en diamant en balayant le bord d'une piste magnétique, constituée d'une superposition de couches [Ta(3 nm) / CoFeB(1,3 nm) / MgO(1 nm) / Ta(1 nm)] déposées sur un substrat non magnétique de Si [149]. L'échantillon est fourni par W. S. Lew *et al.* (*Nanyang Technological University*, Singapour). Il possède une aimantation à saturation $M_{sat} = 1,2 \times 10^6 \text{ A.m}^{-1}$. Le décalage Zeeman du centre NV et la topographie de la piste magnétique sont enregistrés lors du balayage de la piste par la pointe en diamant utilisée (figure 2.12-a). Nous pouvons observer une marche d'environ 12 nm^1 .

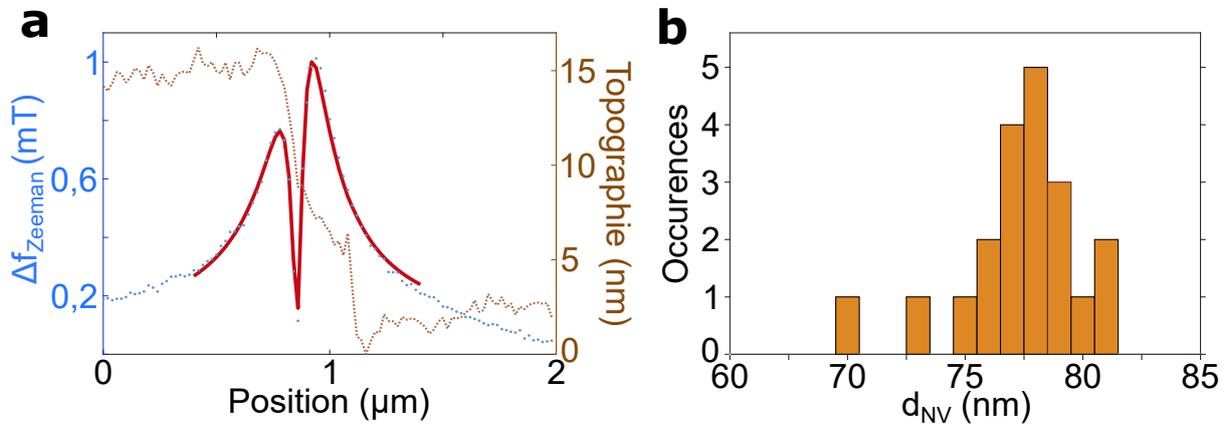


FIGURE 2.12 : Mesure de la hauteur de vol d_{NV} . (a) Tracé de la topographie du bord d'une piste magnétique de CoFeB (en marron) ainsi que du décalage Δf_{Zeeman} du pic ODMR (en bleu) dû au champ magnétique émis par le bord de cette piste. Ces grandeurs ont été obtenues expérimentalement sur la même pointe en diamant que celle utilisée lors des caractérisations précédentes (spectre ODMR et mesure de l'axe \mathbf{u}_{NV}). La valeur de d_{NV} est déduite suite à l'ajustement (en rouge) du décalage Zeeman mesuré expérimentalement. (b) Histogramme représentant les différentes distances d_{NV} mesurées en balayant plusieurs fois la piste magnétique de CoFeB en différents endroits et avec la même pointe en diamant. La valeur moyenne correspond à $d_{NV} = 77,5 \text{ nm}$ et l'écart type est $\sigma_{d_{NV}} \simeq 3 \text{ nm}$.

Le décalage Zeeman du centre NV, attendu lors la mesure du champ de fuite émis par le bord de ce matériau magnétique, est ensuite simulé en nous basant sur la formule 2.3 et grâce à la connaissance des paramètres M_{sat} , θ_{NV} , φ_{NV} , D , E et de la topographie de l'échantillon. Seule la distance d_{NV} est variable. Plusieurs simulations du décalage Zeeman sont réalisées en faisant varier d_{NV} , jusqu'à obtenir un ajustement parfait avec les données expérimentales. Nous en déduisons alors la valeur de la distance d_{NV} , issue de la simulation qui ajuste le mieux les données. Dans l'exemple de la figure 2.12-a, nous avons répété ce processus en balayant le bord

1. La différence entre la hauteur mesurée et l'épaisseur attendue de la piste (à savoir 6,3 nm) peut être due à l'étape de gravure de l'échantillon, durant laquelle le substrat de la piste magnétique est davantage creusé, afin de faire ressortir la piste en topographie.

de la piste sur plusieurs lignes espacées de 50 nm. Les différentes valeurs de d_{NV} obtenues sur chaque ligne sont représentées sur l’histogramme de la figure 2.12-b. On peut ainsi conclure, en moyennant les résultats des différentes lignes, que la pointe en diamant utilisée ici possède une hauteur de vol $d_{\text{NV}} = 77,5 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$. Le tableau suivant présente un exemple des valeurs moyennes de d_{NV} mesurées en suivant ce protocole pour différentes pointes en diamant issues d’un même lot, commandé auprès de la compagnie Qzabre [138] :

Pointes en diamant	θ_{NV}	φ_{NV}	d_{NV}
SD 15-34	130°	90°	63 nm
SE 17-10	125°	0°	70 nm
SF 13-03	130°	0°	65 nm
SR 15-11	125°	90°	89 nm
SL 17-25	120°	90°	59 nm
SJ 17-15	60°	93°	77,5 nm

Tableau 2.1 : Tableau regroupant les paramètres θ_{NV} , φ_{NV} et d_{NV} des pointes en diamant issues d’un même lot et mesurés grâce aux protocoles de calibration présentés dans cette section. La pointe SJ 17-15 correspond à la pointe calibrée dans ce chapitre (figures 2.8, 2.9 et 2.12).

Ce tableau nous permet de quantifier l’étalement des valeurs d_{NV} sur plusieurs pointes implantées en suivant le même protocole. Il est donc important de calibrer avec attention chaque sonde NV utilisée, afin de connaître la valeur exacte de la distance d_{NV} associée.

Cette section présente donc les différentes étapes de calibration d’une sonde NV, qui permettent d’obtenir les paramètres de son spectre ODMR, son orientation \mathbf{u}_{NV} ainsi que sa hauteur de vol d_{NV} . Une fois la sonde NV caractérisée, nous pouvons à présent l’utiliser pour effectuer des mesures de champ magnétique grâce aux différents modes d’imagerie que nous allons présenter dans la partie suivante.

2.5 Illustration des modalités d'imagerie de la magnétométrie NV sur le GaMnAsP

Cette section présente les différents modes d'imagerie de la magnétométrie NV. Ils sont illustrés grâce aux résultats obtenus lors de l'étude de l'échantillon semi-conducteur ferromagnétique GaMnAsP par MNVB à température cryogénique.

2.5.1 Contexte pour l'étude du GaMnAsP

Notre dispositif d'imagerie magnétique NV, refroidi dans un bain d'hélium liquide, nous permet de nous intéresser à des matériaux qui ne présentent du magnétisme qu'à basse température. Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs magnétiques dilués présentent de forts enjeux applicatifs pour le stockage de données magnétiques ainsi que pour la spintronique [58, 150, 151]. Le GaMnAsP est un exemple type de semi-conducteur magnétique [152]. De tels matériaux correspondent à des semi-conducteurs (l'arséniure de gallium GaAs par exemple) dans lesquels des impuretés magnétiques (des atomes de manganèse Mn par exemple) ont été implantées par jet moléculaire afin de générer un comportement ferromagnétique via le spin de ces impuretés, sans pour autant modifier la nature semi-conductrice [153, 154]. Ces matériaux permettent donc de combiner les propriétés de logique des semi-conducteurs avec la capacité de stockage d'informations des matériaux magnétiques. Ainsi, les semi-conducteurs magnétiques pourraient se révéler être très intéressants pour le développement de nouvelles structures de stockage de mémoire magnétique MRAM (*Magnetic Random Access Memory*) sur des systèmes de matière condensée, tels que les *racetrack memories* développées par Parkin et al. dans les laboratoires de recherche d'IBM (San Jose, USA) [53, 55] (figure 2.13-b).

Ces nouvelles structures permettraient de stocker l'information de manière plus robuste, avec une vitesse de lecture plus importante, et surtout avec une consommation énergétique grandement réduite en comparaison aux disques durs classiques. Les domaines magnétiques correspondent aux zones de l'échantillon où l'aimantation possède une orientation uniforme. Ils vont donc jouer le rôle de bits magnétiques avec une aimantation orientée vers le haut ou vers le bas. Le déplacement des parois entre ces domaines magnétiques, sous l'action d'impulsions de courant [54, 155, 156], permet la lecture de l'information à faible coût énergétique. Or, les matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués, tel que le GaMnAsP, présentent un grand intérêt pour l'étude des déplacements des parois de domaines car la densité de courant qui permet d'initier ces déplacements dans ces matériaux est faible [157]. Ces déplacements n'induisent donc qu'une très faible consommation énergétique.

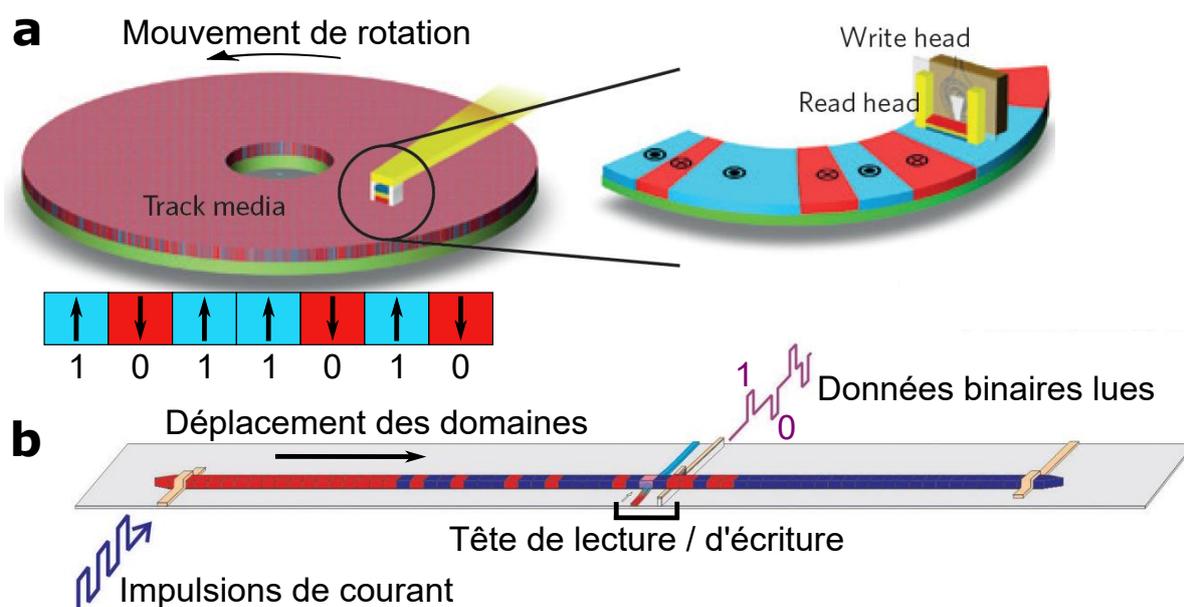


FIGURE 2.13 : Mémoires magnétiques. (a) Principe de fonctionnement d'un disque dur. Il est composé d'une multitude de domaines magnétiques possédant une aimantation hors plan qui peut être orientée vers le haut (domaines bleus) ou vers le bas (domaines rouges). L'information est donc codée sous forme binaire par l'orientation de cette aimantation. Ces domaines sont déplacés mécaniquement sous la tête d'écriture ou de lecture afin d'enregistrer ou d'extraire l'information binaire des domaines magnétiques. (b) Dispositif de *racetrack memory*. Les domaines magnétiques d'aimantation vers le haut (en bleu) ou vers le bas (en rouge) se déplacent sous la tête de lecture/d'écriture grâce à l'application d'impulsions de courant. Le support de l'information (nano-fil ferromagnétique) ainsi que la tête de lecture/d'écriture sont fixes. Ces figures sont adaptées des travaux de Parkin et al. [53].

La rotation de l'aimantation, au niveau des parois de domaines, génère des boucles de champ magnétique. C'est ce champ magnétique que nous allons pouvoir observer et quantifier grâce au centre NV du diamant. De plus, la faible dimension des parois de domaines dans le GaMnAsP (quelques dizaines de nm [158]) rend leur étude complexe avec d'autres techniques de magnétométrie [157–159]. La magnétométrie NV, grâce à sa résolution nanométrique, permettrait ainsi d'identifier la structure interne et donc la nature de ces parois [160]. La MNVB permet également d'effectuer des mesures locales des propriétés magnétiques des matériaux, telles que l'aimantation, alors que plusieurs techniques de magnétométrie ne vont donner qu'une valeur moyennée de ces grandeurs. La MNVB peut donc être utilisée pour repérer des inhomogénéités nanométriques dans les matériaux. Nous allons, dans notre cas, en tirer profit afin d'identifier d'éventuelles inhomogénéités dans la répartition des atomes de Mn dans l'échantillon de GaMnAsP, qui ont pour effet de bloquer ou de ralentir la progression des parois sous l'action de champ ou de courant. Ainsi, la MNVB est particulièrement adaptée à l'étude des parois de domaines dans le GaMnAsP. Elle permettrait d'aborder les problématiques suivantes, aux forts

enjeux applicatifs et qui restent encore inexplorées :

- Mesure locale de l'aimantation afin d'identifier les inhomogénéités magnétiques.
- Imagerie quantitative de la structure interne des parois de domaines.

2.5.2 Description du matériau

L'échantillon magnétique de GaMnAsP que nous allons étudier a été synthétisé par épitaxie par jet moléculaire sur un substrat d'arséniure de gallium GaAs par nos collaborateurs (A. Lemaître et C. Urbain du Laboratoire de Photonique et Nanostructures, Marcoussis, France). L'ajout d'atomes de phosphore P, à la place de certains atomes d'arséniure As, permet d'obtenir une aimantation perpendiculaire [161], ce qui permet de stabiliser des parois de domaines de plus faible dimension ($\simeq 10$ nm) et de détecter plus facilement les champs générés par les parois de domaines. Cet échantillon possède une épaisseur de 55 nm. Des pistes magnétiques de GaMnAsP, de 1 μm de largeur et 50 nm de hauteur, ont également été gravées (figure 2.14-a), dans le but de réaliser des mesures locales d'aimantation.

Notre échantillon présente aussi un film fin continu de GaMnAsP, qui permet d'imager les structures magnétiques sans être perturbé par les effets de bords. Une antenne micro-onde en or a également été lithographiée afin de réaliser les spectres de résonance magnétique ODMR. Des études préliminaires ont été effectuées sur cet échantillon de GaMnAsP par nos collaborateurs (R. Diaz, V. Jeudy, S. Rohart, A. Thiaville du Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France). Des mesures SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) ont ainsi permis de mesurer la température de Curie $T_c \simeq 100$ K (figure 2.14-c) ainsi que le champ coercitif¹ $B_c \simeq 3$ mT à 4 K (figure 2.14-d) pour le GaMnAsP. Enfin, une cartographie de l'aimantation des domaines magnétiques dans l'échantillon de GaMnAsP a été réalisée par microscopie Kerr (figure 2.14-b). Les domaines magnétiques observés présentent une forme de labyrinthe, avec une période (distance entre deux parois successives) de quelques μm à 4 K. Cette image nous servira de référence, pour pouvoir la comparer avec la cartographie des parois de domaines que nous voulons obtenir par MNVB.

1. Ce champ correspond au champ qu'il est nécessaire d'appliquer pour aimanter le matériau, ou pour renverser son aimantation.

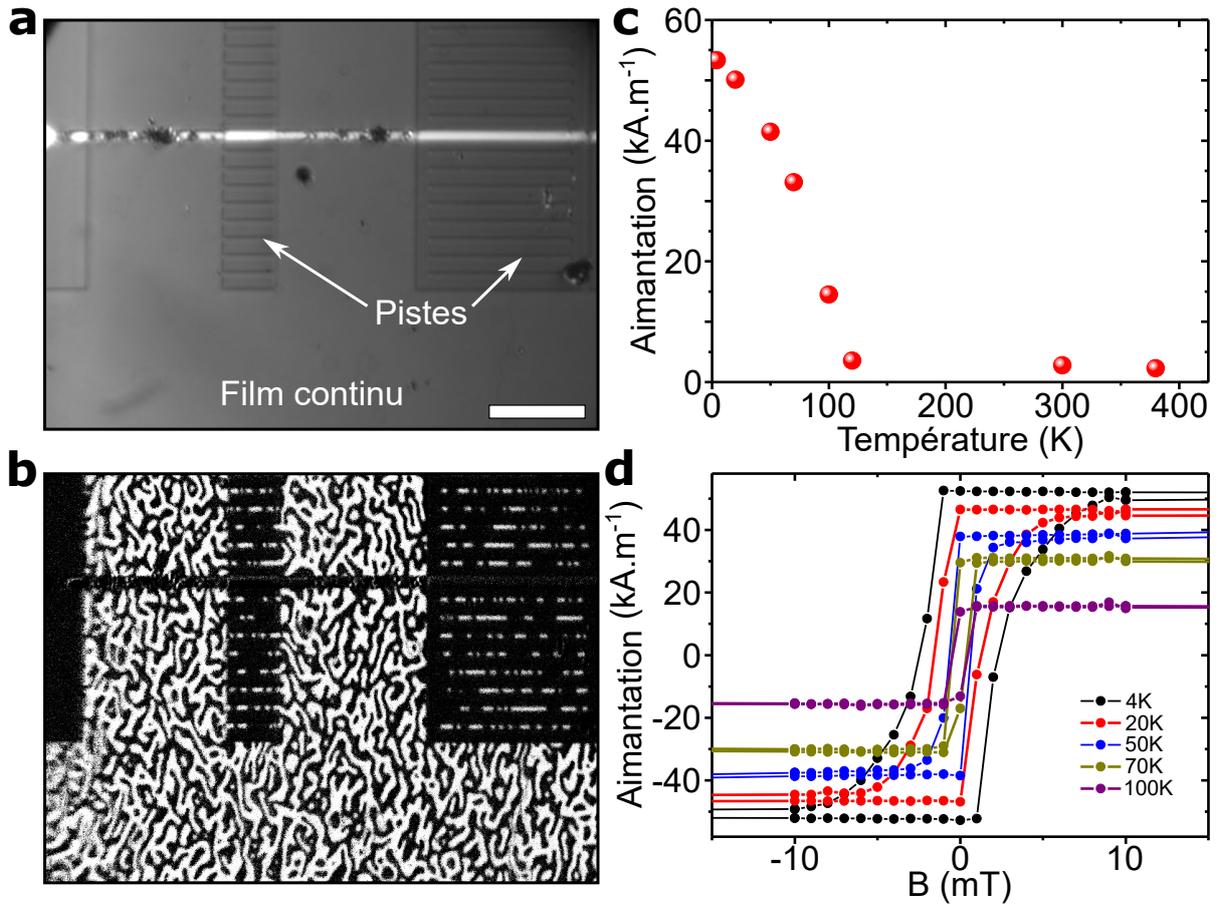


FIGURE 2.14 : Propriétés de notre échantillon GaMnAsP. (a) Photographie de notre échantillon obtenu sous un microscope optique classique (barre d'échelle = 15 μm). L'antenne en or lithographiée, qui permet de réaliser les spectres ODMR, apparaît en blanc. Les pistes ainsi que le film continu de GaMnAsP sont indiqués sur la figure. Ce sont sur ces zones que nous pourrions observer les domaines magnétiques. (b) Image obtenue par microscopie Kerr sur la même zone et une fois l'échantillon aimanté. Les formes arrondies noires et blanches correspondent aux domaines magnétiques, dont l'aimantation est orientée vers le haut (domaines noirs) ou vers le bas (domaines blancs). Des domaines magnétiques peuvent également être observés dans les pistes de GaMnAsP. (c) Mesure SQUID de l'aimantation en fonction de la température. La température de Curie $T_c \simeq 100$ K est déduite de cette mesure. (d) Mesure SQUID du cycle d'hystérésis de notre échantillon de 4 à 100 K. Ces cycles permettent de mesurer le champ coercitif de l'échantillon à différentes températures.

2.5.3 Imagerie magnétique quantitative et mesure locale de l'aimantation

Nous allons présenter dans cette section le protocole d'acquisition de cartographies complètement quantitatives du champ magnétique, grâce au mode d'imagerie dit **ODMR-complet** de la magnétométrie NV. Pour ce faire, un spectre ODMR est enregistré en chaque pixel de la zone étudiée. L'écartement Zeeman entre les deux raies ODMR est proportionnel à B_{NV} avec le facteur de proportionnalité : $2g\mu_B = 56 \text{ MHz/mT}$ (cf. section 1.3.2). Ainsi, l'imagerie ODMR-complet permet de mesurer le décalage Zeeman, et donc la valeur exacte du champ magnétique

B_{NV} , en chaque point de la zone étudiée. Nous représentons, sur les cartes obtenues avec le mode ODMR-complet, le décalage Zeeman entre la position d'une seule des deux raies ODMR et la position de cette même raie à champ nul (i.e. à environ 2869 MHz pour le centre NV utilisé dans cette section), comme c'est le cas par exemple sur la figure 2.15-a. Nous pouvons donc déduire la valeur du champ magnétique avec un facteur de proportionnalité de **28 MHz/mT**. La figure 2.15-a illustre ce mode d'imagerie sur une piste magnétique de GaMnAsP, où le décalage Zeeman maximal d'environ 40 MHz correspond donc à un champ de 1,4 mT.

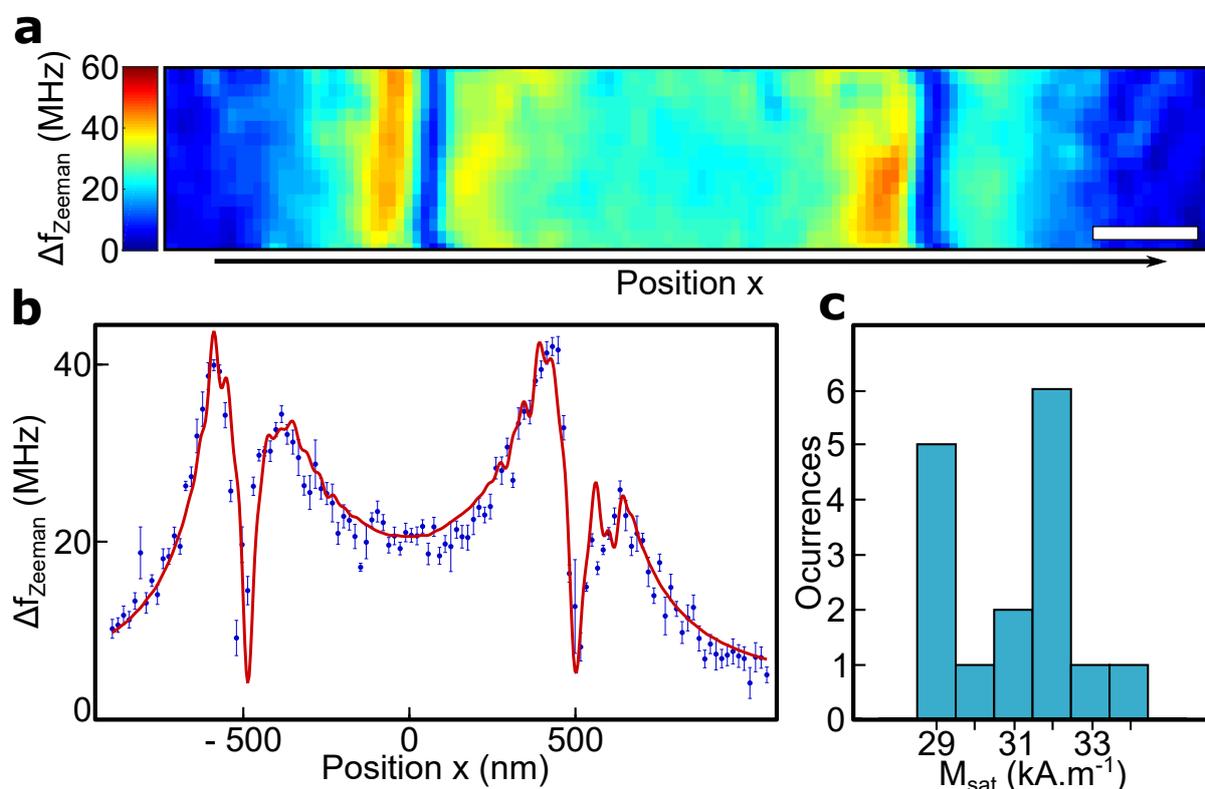


FIGURE 2.15 : Mesure locale d'aimantation sur l'échantillon de GaMnAsP. (a) Cartographie quantitative du décalage Zeeman lors du balayage d'une piste de GaMnAsP d'un micromètre de large à température cryogénique (4 K) (barre d'échelle = 200 nm). Cette image a été obtenue grâce à la technique d'ODMR-complet. Elle est composée de 16 lignes de 16 nm de largeur. (b) Coupe horizontale d'une des lignes de l'image (a), où est représenté le décalage Zeeman mesuré expérimentalement pour cette ligne (en bleu). Nous observons un décalage d'environ 40 MHz (i.e. $\simeq 1.4$ mT) dû au champ magnétique émis par les bords de la piste visibles en (a). L'ajustement de ces données (en rouge) permet de déduire la valeur de l'aimantation à saturation M_{sat} . (c) Histogramme des valeurs de M_{sat} obtenues grâce à l'ajustement des décalages Zeeman sur les 16 lignes de l'image (a). Nous en déduisons la valeur moyenne $M_{\text{sat}} = 30,9$ kA.m⁻¹ et l'écart type $\sigma_{M_{\text{sat}}} = 1,5$ kA.m⁻¹.

Notons cependant qu'une cartographie magnétique quantitative dans le mode ODMR-complet nécessite une longue durée d'acquisition (plusieurs heures pour une image de $5 \times 5 \mu\text{m}$), car il

est nécessaire d'acquérir un spectre ODMR contrasté en chaque pixel. Cette longue durée d'acquisition requiert d'améliorer la stabilité de l'expérience autant que faire se peut, en optimisant notamment les paramètres de la boucle de rétroaction PID de la sonde NV, afin de maintenir une bonne qualité de contact entre celle-ci et la surface de l'échantillon magnétique.

Cette mesure quantitative du champ émis par une piste magnétique de GaMnAsP permet non seulement de caractériser la hauteur de vol d_{NV} du centre NV (section 2.4.4) mais aussi d'étudier localement l'aimantation d'un matériau. Nous allons donc nous intéresser à la première problématique, mise en avant dans la section 2.5.1 et que l'on souhaite aborder grâce à la MNVB sur l'échantillon de GaMnAsP, à savoir la mesure locale de l'aimantation dans le but d'identifier d'éventuelles inhomogénéités magnétiques. Nous allons utiliser de nouveau le protocole présenté précédemment (section 2.4.4) qui nous avait permis de mesurer la hauteur de vol d_{NV} [31]. La figure 2.15-b représente le déplacement Zeeman obtenu sur une seule ligne de la carte ODMR-complet de la figure 2.15-a, qui est composée au total de 16 lignes espacées de 16 nm chacune. Le champ atteint une valeur nulle au niveau des parois. En effet, les lignes de champ forment une boucle à ce niveau (cf. figure 2.11-a), le champ va donc passer par une orientation parfaitement perpendiculaire à l'axe \mathbf{u}_{NV} . Dans ce cas, le centre NV ressent un champ B_{NV} nul et la raie ODMR ne se décale donc pas par effet Zeeman.

Nous simulons à présent le champ magnétique généré par les bords d'une piste magnétique de même dimension, qui est ensuite projeté sur l'axe \mathbf{u}_{NV} du centre NV utilisé. L'orientation de cet axe est connue grâce aux valeurs de θ_{NV} et φ_{NV} caractérisées en amont (cf. section 2.4.3). Nous utilisons la même méthode que celle déjà présentée dans la section 2.4.4, mais en faisant varier cette fois-ci la hauteur de vol d_{NV} ainsi que l'aimantation à saturation du matériau M_{sat} que l'on cherche à mesurer. Le déplacement Zeeman mesuré expérimentalement est alors ajusté par le déplacement Zeeman simulé (figure 2.15-b). Nous déduisons les valeurs de d_{NV} et de M_{sat} de la simulation du décalage Zeeman qui se superpose parfaitement avec les données expérimentales. Ce processus est répété sur les 16 lignes de l'image. Les différentes valeurs de M_{sat} mesurées pour chaque ligne de la piste de GaMnAsP sont représentées sur l'histogramme de la figure 2.15-c.

Nous déduisons de ces mesures les valeurs de $d_{NV} = 84,3 \text{ nm} \pm 11,7 \text{ nm}^1$ et $M_{sat} = 30,9 \text{ kA.m}^{-1} \pm 1,5 \text{ kA.m}^{-1}$. Contrairement à la mesure de d_{NV} présentée dans la section 2.4.4, l'incertitude est plus grande sur cette mesure (11,7 nm contre 3 nm précédemment). Ceci s'explique par les conditions expérimentales plus complexes pour cette étude menée à température cryogénique. Nous avons en effet eu recours à un objectif de microscope particulier qui résiste à

1. La pointe utilisée ici est différente de celle utilisée dans la section 2.4.4.

des descentes en température à 4 K, étant donné qu'il se situe à l'extrémité de la canne cryogénique (figure 2.7), mais qui en contrepartie possède un taux de collection plus faible par rapport aux objectifs utilisés à température ambiante (ouverture numérique = 0,82 à 4 K, contre 0,9 à température ambiante). La PL émise par le centre NV est donc plus difficile à collecter et plus bruitée. Le contraste des spectres ODMR est aussi plus faible. Ceci explique les incertitudes plus grandes lors des mesures magnétiques effectuées à basse température par rapport aux mesures effectuées à température ambiante.

Cependant, l'incertitude sur la mesure de M_{sat} reste malgré tout relativement faible. Nous avons pu constater, avec cette expérience, que l'aimantation demeure uniforme et égale à $30,9 \text{ kA.m}^{-1} \pm 1,5 \text{ kA.m}^{-1}$ sur les différentes lignes balayées de la piste de GaMnAsP. Ainsi, ce résultat permet de prouver que l'implantation des atomes de Mn est homogène sur la zone étudiée ici, car nous n'avons pas détecté d'inhomogénéités magnétiques qui pourraient entraver le déplacement des parois de domaines. Cette expérience démontre expérimentalement l'utilité et le bon fonctionnement de la MNVB pour identifier les défauts et inhomogénéités magnétiques à l'échelle nanométrique, et ce même à température cryogénique.

2.5.4 Imagerie d'une paroi de domaines : limite des forts champs

La seconde problématique soulevée dans la section 2.5.1 pour l'étude par magnétométrie NV de notre échantillon de GaMnAsP concerne l'imagerie de la structure interne des parois de domaines, afin de comprendre les paramètres impactant leur déplacement sous l'action de champ ou de courant. Pour y répondre, nous avons eu recours à l'imagerie quantitative dans le mode ODMR-complet afin d'étudier une paroi de domaines présente dans le film continu de GaMnAsP. L'image magnétique obtenue est présentée sur la figure 2.16-a. Sur cette image de $3 \mu\text{m}$ de large, un spectre ODMR a été mesuré en chaque pixel pendant une durée d'environ 30 sec, et en déplaçant la pointe avec un pas de 25 nm pour pouvoir réaliser le spectre ODMR sur le pixel suivant. L'image présentée ici a donc nécessité un peu plus de 24 heures pour être réalisée. La position de la raie ODMR, obtenue suite à l'ajustement des spectres (figure 2.16-b, c et d), nous permet de remonter à la valeur du champ magnétique en chaque point de l'image. L'ajustement des données permet également de s'affranchir des effets de modulation des micro-ondes qui sont observables sur ces spectres¹. Loin de la paroi de domaines, nous mesurons un champ nul (zone jaune sur la figure 2.16-a) ou un champ faible inférieur à 1 mT (zone verte). Lorsque nous nous approchons de la paroi, le champ augmente rapidement (zone bleue et noire). Nous arrivons à mesurer un champ jusqu'à environ 2 mT, qui induit un décalage Zeeman de

1. Cette modulation est due à la génération, et à la transmission, d'un champ micro-onde non homogène en terme d'intensité en fonction des fréquences micro-ondes.

56 MHz sur le spectre ODMR. Comme pour la figure 2.15-a, on mesure le décalage d'une seule raie ODMR par rapport à sa position à champ nul. Mais, une fois la structure interne de la paroi atteinte, le pic ODMR n'est plus observable (figure 2.16-d). Nous ne sommes donc pas parvenus à imager quantitativement la structure interne d'une paroi de domaines dans le GaMnAsP par magnéto-métrie NV.

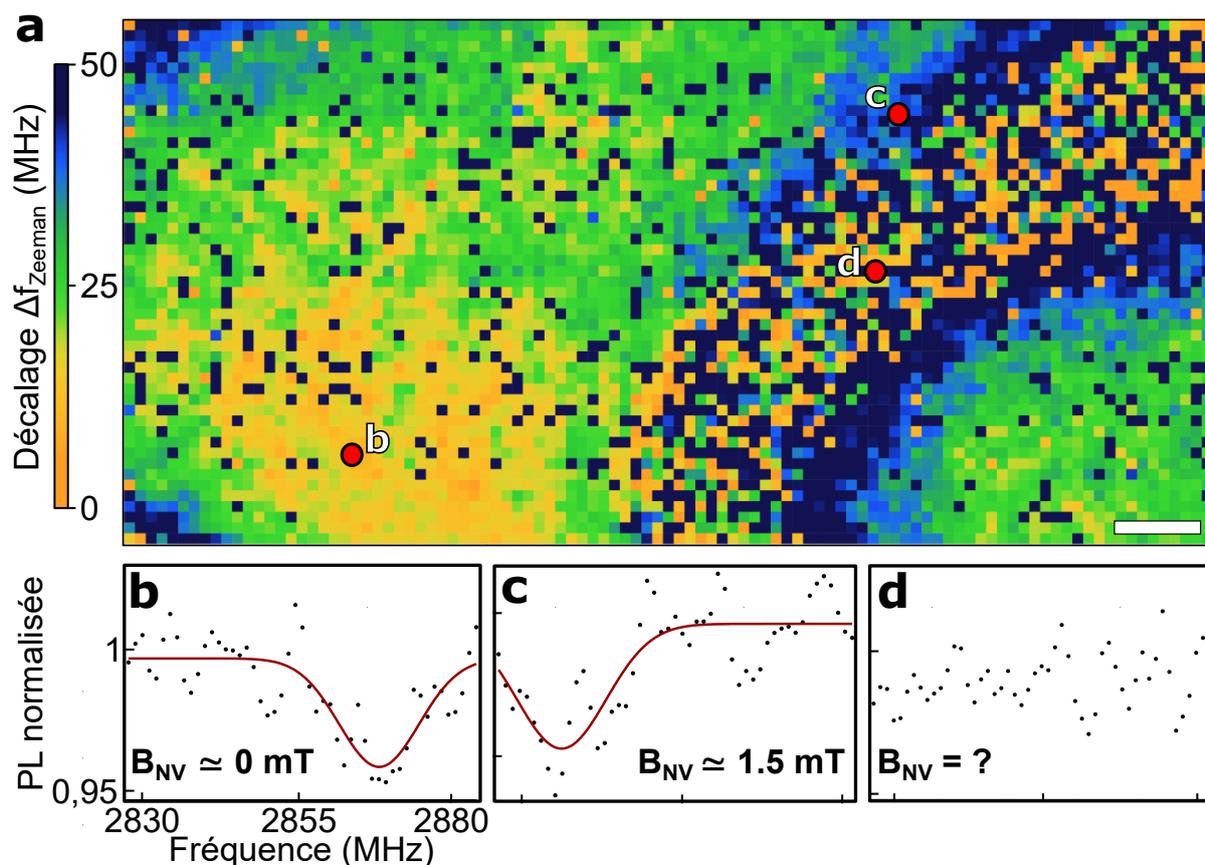


FIGURE 2.16 : Carte ODMR-complet réalisée sur l'échantillon de GaMnAsP. (a) Cartographie quantitative du décalage Zeeman lors du balayage d'une paroi de domaines, présente dans le film continu de l'échantillon de GaMnAsP, à température cryogénique (4 K) (barre d'échelle = 200 nm). Cette image a été obtenue grâce à la technique d'ODMR-complet. La hauteur de vol d_{NV} de la pointe utilisée pour la réalisation de cette image est d'environ 100 nm. **(b)** Spectre ODMR obtenu au niveau du point b indiqué sur l'image (a). L'ajustement des données (en rouge) permet de mesurer la position de la raie ODMR. Nous n'observons pas de décalage Zeeman, la raie ODMR se trouve à la position $D \simeq 2870$ MHz. Il n'y a donc pas ou peu de champ loin de la paroi (zone verte et jaune). **(c)** Spectre ODMR obtenu au niveau du point c indiqué sur l'image (a), où le décalage Zeeman observé est dû au champ émis par la paroi de domaines. **(d)** Spectre ODMR obtenu au niveau du point d indiqué sur l'image (a). Le contraste de la raie ODMR est trop faible pour pouvoir l'observer, à cause du fort champ généré par la paroi ($B_{\text{NV},\perp}$ supérieur à quelques mT). Nous ne pouvons donc pas visualiser la structure interne des parois de domaines dans notre échantillon de GaMnAsP.

La disparition du pic ODMR est due à la présence d'un fort champ magnétique $B_{\text{NV},\perp}$ (perpendiculaire à l'axe \mathbf{u}_{NV} du centre NV) au sein de la paroi et qui fait rapidement chuter le contraste des spectres ODMR. Cette chute du contraste avec le champ $B_{\text{NV},\perp}$ a été présentée pour la première fois par J.-P. Tetienne *et al.* [108], et nous l'avons de nouveau mise en évidence expérimentalement ici, avec l'étude du GaMnAsP. Un champ magnétique $B_{\text{NV},\perp}$ de quelques mT (5 à 10 mT) est suffisant pour que la chute du contraste ODMR qui en résulte ne permette plus l'acquisition de spectres ODMR exploitables [108]. C'est pourquoi nous ne sommes plus en mesure de visualiser la raie ODMR dans la paroi magnétique du GaMnAsP. Nous reviendrons en détail, dans le chapitre suivant, sur cette chute du contraste en présence de forts champs magnétiques, afin de comprendre et de quantifier ce phénomène. L'étude de cette chute du contraste ODMR est motivée par la volonté de dépasser cette limitation, dans le but de pouvoir continuer à imager par magnétométrie NV des matériaux émettant de forts champs magnétiques.

Il s'agit donc là d'une limite importante de la magnétométrie NV. L'étude quantitative par magnétométrie NV dans le mode ODMR-complet n'est possible qu'avec des champs magnétiques de faible amplitude (quelques dizaines de μT à quelques mT). En effet, comme nous l'avons vu dans la section 2.3.1, cette technique a été utilisée principalement pour l'étude de couches magnétiques minces à base de cobalt [32–34, 49, 50, 109], de matériaux antiferromagnétiques [35–43], des vortex magnétiques de grandes dimensions (> 500 nm) [56, 57, 104] ou encore pour l'étude des cristaux de van der Waals [44, 45]. Toutes ces structures émettent des champs magnétiques inférieurs à environ 3 mT.

2.5.5 Imagerie *quench* : imagerie optique des champs forts

J.-P. Tetienne *et al.* ont également montré que la chute du contraste ODMR en présence d'un fort champ $B_{\text{NV},\perp}$ entraîne aussi une chute de la PL émise par le centre NV [108]. Ce phénomène d'extinction de la PL est appelé *quench* (éteindre en anglais) dans la littérature. Nous pouvons tirer profit de cette chute de PL pour continuer à imager les structures magnétiques émettant de forts champs, même lorsque l'acquisition de spectres ODMR est impossible. Le mode *quench* nous a permis d'imager une zone du film continu de GaMnAsP en balayant la surface de l'échantillon avec notre pointe en diamant, mais cette fois-ci sans appliquer de champ micro-onde sur le centre NV car l'imagerie *quench* est une mesure uniquement optique. La PL émise par le centre NV est alors collectée en chaque pixel de la zone étudiée. L'image *quench* ainsi obtenue est représentée sur la figure 2.17. Cette image de $80 \times 80 \mu\text{m}$ a nécessité une durée d'acquisition d'environ 5 heures. Le mode d'imagerie *quench* permet donc de réaliser des images avec des temps d'acquisition plus courts que pour le mode ODMR-complet, car il ne requiert pas la mesure d'un spectre ODMR en chaque pixel de l'image.

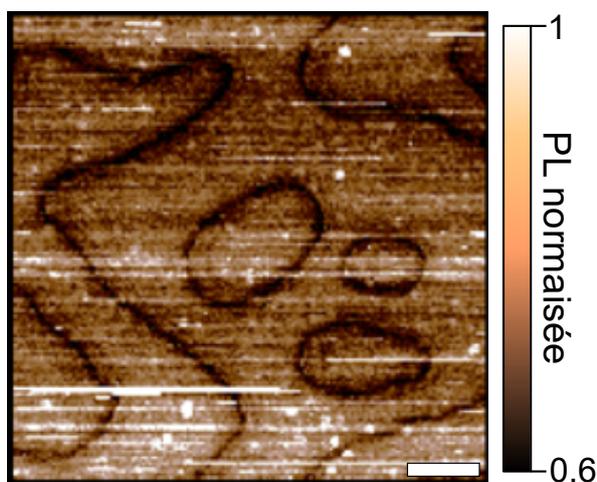


FIGURE 2.17 : Carte *quench* réalisée sur l'échantillon GaMnAsP. Cartographie de PL obtenue expérimentalement par MNVB en mode *quench* sur le film continu du GaMnAsP (barre d'échelle = 10 μm). La pointe en diamant utilisée est la même que celle utilisée pour la figure 2.16. Elle possède une distance d_{NV} d'environ 100 nm. La PL du centre NV chute en présence de forts champs magnétiques hors axe $B_{\text{NV},\perp}$ (supérieurs à quelques mT). Cette image nous permet ainsi d'observer la morphologie nanométrique des parois de domaines.

L'imagerie *quench* est donc complémentaire de l'approche ODMR-complet. Elle permet de remonter simplement et rapidement à la morphologie des structures magnétiques d'un échantillon. Elle n'est par contre pas quantitative et n'apporte donc pas autant d'informations que l'imagerie ODMR-complet. Ce mode d'imagerie *quench* est au cœur du chapitre 3, car il se révèle être particulièrement intéressant pour l'étude de nombreux matériaux magnétiques émettant des champs de plus de quelques mT, et qui sont donc complexes à étudier par magnétométrie NV quantitative dans le mode ODMR-complet.

2.6 Conclusion et perspectives

Nous venons donc de voir dans ce chapitre la mise en œuvre expérimentale de l'imagerie magnétique basée sur le centre NV du diamant. Le dispositif expérimental de magnétométrie NV peut être utilisé pour réaliser des images de microscopie champ large, afin d'obtenir des cartographies du champ magnétique sur des grandes surfaces (quelques μm) et avec une durée d'acquisition rapide (quelques secondes). Mais, cette technique d'imagerie nécessite une forte concentration de centres NV, en raison du faible taux de collection optique de la microscopie champ large. La microscopie optique confocale associée à la magnétométrie NV collecte quant à elle la PL de fluorescence du centre NV avec un taux de collection élevé. Ceci rend possible la mise en œuvre d'une seconde technique de diagnostic magnétique : la microscopie NV à balayage (MNVB). Cette dernière repose sur l'utilisation couplée d'un microscope optique confocal et d'un microscope à force atomique AFM, où la pointe AFM est fonctionnalisée par un centre NV unique. Elle permet d'effectuer des cartographies quantitatives du champ magnétique à l'échelle nanométrique, avec une bonne sensibilité magnétique, et permet aussi de réaliser des mesures locales des propriétés nanométriques des matériaux magnétiques.

Nous avons vu dans ce chapitre plusieurs mises en œuvres expérimentales de la microscopie NV présentes dans la littérature, principalement effectuées à température ambiante. Les nombreux résultats expérimentaux concluants obtenus à température ambiante ont motivé le développement de notre dispositif de MNVB pour des températures cryogéniques (4 K), afin d'étendre la gamme des matériaux et phénomènes magnétiques pouvant être étudiée par le centre NV du diamant. Après avoir optimisé ce dispositif dans un environnement cryogénique, nous l'avons mis en application avec l'étude d'un matériau semi-conducteur magnétique à basse température : le GaMnAsP.

L'étude réalisée sur le GaMnAsP nous a permis de démontrer expérimentalement l'intérêt et le bon fonctionnement de la MNVB pour les mesures magnétiques à température cryogénique. La magnéto-métrie NV permet d'acquérir grâce au mode d'imagerie *quench* des cartographies rapides, sur des zones de plusieurs micromètres de long, de la morphologie des structures magnétiques. Nous avons également tiré profit de la MNVB afin d'obtenir des cartographies quantitatives du champ magnétique avec le mode d'imagerie ODMR-complet. Ce mode d'imagerie nous a permis d'effectuer des mesures locales à l'échelle nanométrique de grandeurs magnétiques, telles que l'aimantation à saturation du GaMnAsP. Cependant, nous ne sommes pas parvenus à imager la structure interne des parois de domaines présentes dans un film continu de GaMnAsP avec le mode ODMR-complet. Ceci est dû à la chute du contraste des spectres OMDR lorsque le centre NV est en présence de champs magnétiques trop importants, de plus de quelques mT. En effet, il n'y a pas dans la littérature d'études quantitatives obtenues par magnéto-métrie NV sur des matériaux émettant des champs magnétiques supérieurs à environ 10 mT, à température cryogénique comme à température ambiante. Il s'agit là d'une limitation importante de l'imagerie magnétique basée sur les centres NV.

C'est pourquoi nous allons nous focaliser, dans le chapitre suivant, sur le mode d'imagerie *quench*, qui repose sur une mesure uniquement optique du centre NV. Nous allons voir que ce mode d'imagerie nous permet d'obtenir par magnéto-métrie NV des informations sur la morphologie de structures magnétiques, même pour des matériaux de forte aimantation, qui émettent par conséquent des champs magnétiques importants. Ce mode d'imagerie optique va donc permettre d'accroître la gamme des matériaux pouvant être étudiés à l'aide du centre NV, et tout en continuant à bénéficier des avantages de la magnéto-métrie NV.

Imagerie des matériaux à forte aimantation par microscopie NV à balayage

Sommaire

3.1	Introduction	83
3.2	Photodynamique du centre NV	85
3.2.1	Structure d'énergie à sept niveaux	85
3.2.2	Détermination de la PL émise en l'absence de champ magnétique	86
3.2.3	Phénomène d'extinction de la PL du centre NV	87
3.3	Mise en application de l'imagerie <i>quench</i>	89
3.3.1	Principe et état de l'art	89
3.3.2	Avantages de l'imagerie <i>quench</i>	91
3.3.3	Conclusion et limites actuelles	92
3.4	Application au matériau multicouche [Ir,Co,Pt]₁₄	93
3.4.1	Intérêt du matériau	93
3.4.2	Imagerie MFM	94
3.4.3	Imagerie MNVB en mode <i>quench</i>	95
3.4.4	Perspectives d'étude	97
3.5	Différents régimes de l'imagerie <i>quench</i>	97
3.5.1	Simulation des cartes de champ magnétique	97
3.5.2	Variation de PL nécessaire pour l'imagerie <i>quench</i>	98
3.5.3	Simulation des cartes de <i>quench</i>	101
3.5.4	Mise en évidence des différents régimes d'imagerie <i>quench</i>	102
3.5.5	Régimes de non <i>quench</i> et de <i>quench</i> total	104
3.5.6	Régime <i>quench</i> non directionnel	105
3.5.7	Régime <i>quench</i> directionnel	106

3.5.8	Phénomène de <i>Quench</i> pour des centres NV orientés selon l'axe [111] du diamant	106
3.5.9	Conclusion	108
3.6	Processus de reconstruction de la morphologie des domaines ma- gnétiques	108
3.6.1	Image <i>quench</i> après la rotation de φ_{NV}	108
3.6.2	Reconstruction expérimentale à deux angles	110
3.6.3	Optimisation du processus de reconstruction	111
3.7	Conclusion et perspectives	113

3.1 Introduction

Nous venons de voir, dans le chapitre précédent, que de nombreuses études issues de la littérature tirent profit des avantages de la microscopie NV à balayage (MNVB), afin de réaliser des cartographies quantitatives du champ magnétique, via l’acquisition de spectres ODMR [32–36, 38–45, 49, 50, 56, 57, 104, 109, 128, 131, 162]. Cependant, nous avons mis en évidence, lors de l’étude du semi-conducteur ferromagnétique GaMnAsP, la limitation des spectres ODMR aux forts champs magnétiques, supérieurs à quelques mT, en raison de la rapide chute du contraste ODMR avec le champ magnétique hors axe $B_{\text{NV},\perp}$, orientés perpendiculairement à l’axe \mathbf{u}_{NV} du centre NV [108]. La valeur de ce fort champ est considérée au niveau du centre NV, à la distance d_{NV} qui permet d’avoir la résolution spatiale recherchée. Les cartographies magnétiques que nous avons réalisées sur différents matériaux, ainsi que les résultats disponibles dans la littérature [50, 51, 108, 131], soulignent les difficultés d’imager par MNVB des structures générant des champs magnétiques supérieurs à un champ critique d’environ 10 mT au niveau du centre NV. Au-delà de ce seuil, le contraste des spectres ODMR sera trop faible pour en extraire une valeur correcte du champ magnétique. Ainsi, les matériaux magnétiques émettant de forts champs ($B \geq 10$ mT) ne pourront donc pas être étudiés par la MNVB dans le mode d’imagerie quantitatif ODMR-complet.

Cette limite encourage le développement d’un nouveau mode d’imagerie de MNVB qui permettrait d’étudier les matériaux et les phénomènes physiques dans des environnements de forts champs magnétiques, tout en préservant les avantages de la magnéto-métrie NV, à savoir la résolution spatiale nanométrique et la polyvalence de cette technique [30, 104, 130]. Nous avons introduit un tel mode d’imagerie dans le chapitre précédent lors de l’étude du semi-conducteur ferromagnétique GaMnAsP : il s’agit de l’imagerie *quench*. Le phénomène *quench* (éteindre en anglais) est basé sur l’extinction de la PL émise par le centre NV en présence de forts champs magnétiques $B_{\text{NV},\perp}$.

Nous avons montré, avec l’étude de l’échantillon de GaMnAsP, que l’imagerie *quench* présente un intérêt pour la microscopie NV dans des environnements de forts champs magnétiques. Nous voulons à présent caractériser en détail ce mode d’imagerie, afin de comprendre le comportement physique du centre NV dans ce régime et afin de définir le cadre d’application de l’imagerie *quench*, qui n’était pour le moment pas encore détaillé dans la littérature. Nous allons en particulier explorer les limites d’application de ce mode d’imagerie, afin de tenter de les repousser autant que possible.

Nous verrons tout d’abord, dans la section 3.2 de ce chapitre, le modèle physique utilisé pour

décrire l'imagerie *quench*. Nous étudierons ensuite, dans la section 3.3, la mise en application expérimentale de cette technique, ainsi que les avantages de ce mode d'imagerie. Nous verrons que cette technique permet de réaliser une cartographie nanométrique et non-perturbative de la morphologie des structures de spin dans un environnement de fort champ magnétique, via une acquisition rapide et facile à mettre en place. Plusieurs études récemment publiées dans la littérature ont ainsi su tirer profit de l'imagerie *quench* [47, 48, 50, 51, 108, 131, 136, 163].

Cependant, ces études ne se limitent, pour le moment, qu'aux matériaux magnétiques de faible aimantation (aimantation surfacique $I_s < 3$ mA). Nous allons donc voir, dans la section 3.4, une application de l'imagerie *quench* à un matériau magnétique de forte aimantation : l'échantillon multicouches [Ir,Co,Pt]₁₄. Afin de généraliser l'imagerie *quench* à une large gamme de matériaux et de conditions expérimentales différentes, nous allons étudier, dans la section 3.5, l'influence sur la PL émise par le centre NV des différentes caractéristiques expérimentales mises en jeu lors des expériences de MNVB. Nous étudierons en particulier l'effet des propriétés de la sonde NV utilisée (la hauteur de vol d_{NV} et l'orientation \mathbf{u}_{NV}) ainsi que l'effet des propriétés magnétiques de l'échantillon étudié (son aimantation et les dimensions des structures magnétiques). En fonction de ces différentes conditions expérimentales, nous verrons que la réponse en PL du centre NV peut varier significativement et mener ainsi à différents régimes de l'imagerie *quench*.

Grâce à ces résultats, nous avons pu mettre en place un protocole de reconstruction, présenté dans la section 3.6, qui permet d'observer via l'imagerie *quench* la totalité de la morphologie des structures magnétiques étudiées, même pour des échantillons fortement aimantés. Ainsi, les résultats présentés dans ce chapitre permettent d'étendre la magnéto-métrie NV à davantage de matériaux et de phénomènes magnétiques variés, tel que les matériaux fortement aimantés pour lesquels l'imagerie ODMR devient obsolète.

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus lors de mon séjour d'une durée de neuf mois au laboratoire Cavendish à l'Université de Cambridge, dans l'équipe de M. Atatüre, et en collaboration quotidienne avec les membres du groupe d'imagerie NV : L. Stefan, A. K. C. Tan et M. Högen. Ces résultats ont également mené à la rédaction de cet article [164].

3.2 Photodynamique du centre NV

3.2.1 Structure d'énergie à sept niveaux

Cette section introduit les propriétés du centre NV qui permettent d'expliquer l'impact du champ magnétique \mathbf{B} sur la PL émise par le centre NV. Pour ce faire, nous allons tout d'abord introduire quelques notations et décrire la structure d'énergie du centre NV à l'aide de sept niveaux d'énergie [97] (figure 3.1-a). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'état fondamental correspond à un triplet de spin [76] dont les niveaux d'énergie $|i\rangle$ (où $i = 0, 1$ ou 2) sont identifiés par le nombre quantique de spin m_s , qui correspond à la projection du spin sur l'axe \mathbf{u}_{NV} du centre NV. L'interaction spin-spin lève la dégénérescence entre l'état brillant $|m_s = 0\rangle$ (noté $|0\rangle$ sur la figure 3.1-a) et les états sombres $|m_s = \pm 1\rangle$ (noté $|1\rangle$ et $|2\rangle$ sur la figure 3.1-a) d'une valeur $D = 2,87$ GHz pour un champ magnétique extérieur nul. Afin de faciliter l'étude de la photodynamique du centre NV, nous négligerons ici les contraintes qui peuvent lever la dégénérescence entre les états $|m_s = +1\rangle$ et $|m_s = -1\rangle$, c'est-à-dire nous supposons que le paramètre des contraintes E est nul. L'état excité est également un triplet de spin [76] composé des états $|i\rangle$ (où $i = 3, 4$ ou 5). L'écart à champ nul entre les états excités $|m_s = 0\rangle$ (noté $|3\rangle$ sur la figure 3.1-a) et $|m_s = \pm 1\rangle$ (noté $|4\rangle$ et $|5\rangle$) est donné par $D_{\text{excité}} = 1,42$ GHz.

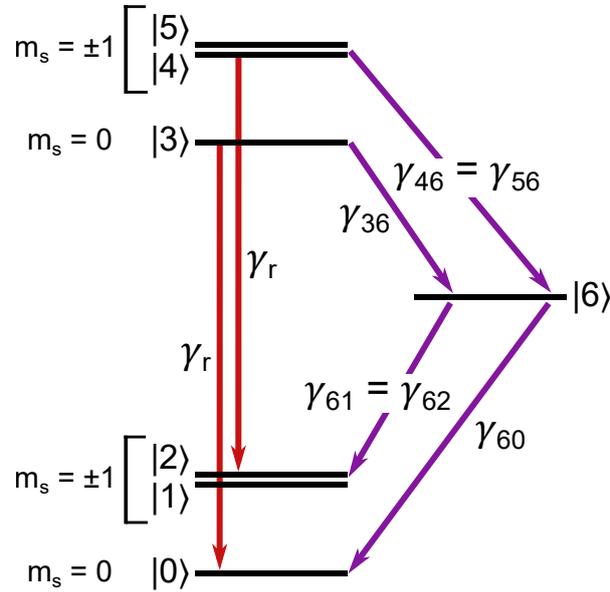


FIGURE 3.1 : Système à sept niveaux d'énergie du centre NV. Représentation du système d'énergie à sept niveaux, en l'absence d'un champ magnétique extérieur, qui est utilisé pour simuler le comportement photodynamique du centre NV. Les taux de transition entre les niveaux d'énergie sont notés γ_{ij} avec i et $j \in \llbracket 0 ; 6 \rrbracket$. En présence d'un champ magnétique hors axe $B_{\text{NV},\perp}$ important (supérieur à quelques mT), les états propres des niveaux fondamental et excité correspondent alors à une superposition linéaire des états propres du centre NV à champ nul, c'est-à-dire des états $|i\rangle$ où $i \in \llbracket 0 ; 5 \rrbracket$.

On note γ_{ji} le taux de transition de l'état $|j\rangle$ vers l'état $|i\rangle$. Les valeurs numériques de ces taux sont estimées expérimentalement dans les références suivantes [102, 108]¹. Une fois dans le niveau excité $|i\rangle$ (où $i = 3, 4$ ou 5), le centre NV peut se désexciter par transition radiative dans le niveau fondamental $|i\rangle$ (où $i = 0, 1$ ou 2), en émettant un photon à la longueur d'onde

1. $\gamma_{30} = \gamma_{41} = \gamma_{52} \simeq 32$ MHz, $\gamma_{36} \simeq 13$ MHz, $\gamma_{46} = \gamma_{56} \simeq 81$ MHz, et enfin $\gamma_{61} = \gamma_{62} \simeq \gamma_{60} \simeq 3$ MHz.

de 637 nm [165]. Ces transitions conservent le spin. Les nombres quantiques m_s des états excités et fondamental de la transition sont donc identiques. Le modèle décrit ici suppose que les taux de transition associés à ces désexcitations radiatives ne dépendent pas du spin, nous avons donc $\gamma_{30} = \gamma_{41} = \gamma_{52} = \gamma_r$.

Le centre NV peut également se désexciter via une transition non radiative dans un état singulet métastable [97, 166] (figure 3.1-a). Cet état est composé de deux sous-niveaux reliés par une transition infrarouge à 1042 nm [167, 168] (cf. section 1.2.2). Nous modéliserons ici ces sous-niveaux par un unique état singulet noté $|6\rangle$. Étant donné que $\gamma_{46} = \gamma_{56} > \gamma_{36}$ (d'un facteur six environ), la désexcitation non radiative vers le niveau singulet est favorisée lorsque le centre NV se trouve dans les états excités $|4\rangle$ et $|5\rangle$ (i.e. $|m_s = \pm 1\rangle$) par rapport à l'état $|3\rangle$ ($|m_s = 0\rangle$) [102]. En revanche, une fois dans le niveau singulet $|6\rangle$, le centre NV se désexcite avec des taux de transition similaires dans les trois états du niveau fondamental : $\gamma_{60} \simeq \gamma_{61} = \gamma_{62}$ [102, 108]. Ainsi, l'introduction de ces taux de transition mesurés expérimentalement permet d'expliquer le processus d'acquisition des spectres ODMR (cf. section 1.2.3), mais aussi d'expliquer l'imagerie *quench*.

3.2.2 Détermination de la PL émise en l'absence de champ magnétique

Afin de déduire la quantité de PL émise par le centre NV, nous allons estimer la population moyenne n_i de chacun des niveaux $|i\rangle$, lorsque le centre NV est éclairé par un faisceau laser à la longueur d'onde de 532 nm. Ces populations moyennes peuvent être déduites des équations de taux classique dans le régime stationnaire qui s'écrivent :

$$0 = \frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=0}^6 (\gamma_{ji}n_j - \gamma_{ij}n_i), \quad (3.1)$$

tout en respectant la condition de normalisation $\sum_{i=0}^6 n_i = 1$. La résolution de ces équations de taux pour le centre NV est détaillée dans les références [108, 162]. De manière équivalente, l'évolution temporelle des populations $n_i(t)$ peut également être déduite de la résolution d'équations dites de Lindblad, comme cela est expliqué dans la référence [169]. La PL totale émise par le centre NV en régime stationnaire est donc calculée à partir des populations n_i en sommant la PL émise par chaque niveau excité lors de leur désexcitation :

$$\text{PL}(t) = \rho \sum_{i=3}^5 \text{PL}_i(t) = \rho \sum_{i=3}^5 \sum_{j=0}^2 \gamma_{ij}n_i \quad (3.2)$$

où ρ représente l'efficacité de collection de la PL par notre dispositif expérimental de microscopie

pie optique ($\rho \simeq 10^{-3}$).

3.2.3 Phénomène d'extinction de la PL du centre NV

Nous allons à présent considérer qu'un fort champ magnétique $B_{\text{NV},\perp}$, perpendiculaire à l'axe \mathbf{u}_{NV} , est appliqué sur le centre NV. Ainsi, on considère que $B_{\text{NV},\perp}$ n'est plus négligeable devant $\frac{\hbar D}{g\mu_B} \simeq 100$ mT (cf. section 1.3.2). En pratique, nous avons constaté que cela était le cas même pour des champs $B_{\text{NV},\perp}$ de faibles valeurs, à partir de quelques mT [104]. Lorsque cette condition est vérifiée, l'axe de quantification n'est donc plus défini par \mathbf{u}_{NV} et m_s n'est plus un bon nombre quantique pour décrire les niveaux d'énergie du centre NV. Les états propres de l'Hamiltonien du centre NV vont donc s'écrire comme une superposition linéaire des niveaux de spin $|m_s = 0\rangle$ et $|m_s = \pm 1\rangle$, dans l'état fondamental ainsi que dans l'état excité :

$$|i\rangle_{B \neq 0} = \sum_{j=0}^5 \alpha_{ij}(\mathbf{B}) |j\rangle_{B=0} \quad \text{avec } i \in \llbracket 0 ; 5 \rrbracket, \quad (3.3)$$

où les coefficients $\alpha_{ij}(\mathbf{B})$ sont calculés numériquement à partir de la diagonalisation de l'Hamiltonien du centre NV [108]. La nature des niveaux va donc être modifiée sous l'action du champ magnétique $B_{\text{NV},\perp}$, ce qui va ainsi influencer le couplage et faciliter les transferts de population entre certains niveaux [169]. Le mélange de population entre l'état brillant $|0\rangle$ et les états sombres $|1\rangle$ et $|2\rangle$ va entraîner une chute de la PL globale émise par le centre NV. C'est cet effet qui est à l'origine du phénomène de *quench*. Pour le quantifier, nous calculons les populations à l'état stationnaire des nouveaux états propres du centre NV grâce à l'équation de taux 3.1, mais cette fois-ci en présence d'un fort champ magnétique \mathbf{B} .

De plus, nous allons également calculer la PL émise par le centre NV soumis à un champ magnétique \mathbf{B} , mais en faisant varier à la fois l'amplitude du champ $\|\mathbf{B}\|$ ainsi que l'angle θ_B , défini par rapport à l'axe \mathbf{u}_{NV} [108, 169] (voir la figure 3.3-a). Le résultat de ces calculs de PL en fonction des paramètres $\|\mathbf{B}\| - \theta_B$ est présenté sur la figure 3.2-a. Lorsque le champ est faible et/ou aligné à l'axe \mathbf{u}_{NV} , la PL du centre NV est forte ($\geq 95\%$ de sa valeur maximale). Le centre NV se désexcite donc toujours préférentiellement selon la transition radiative et en suivant le processus de polarisation optique du spin présenté dans la section 1.2.2. Cependant, lorsque cette amplitude augmente et que le champ n'est plus parfaitement aligné avec l'axe \mathbf{u}_{NV} (c'est-à-dire lorsque $B_{\text{NV},\perp}$ devient important), on observe une décroissance progressive de la PL, en raison du couplage entre les niveaux de spin du centre NV, jusqu'à atteindre une extinction d'environ 40% de la PL. Ainsi, la figure 3.2-a permet de quantifier le phénomène de *quench* en fonction des paramètres $\|\mathbf{B}\| - \theta_B$ du champ magnétique appliqué sur le centre NV.

On observe également sur la figure 3.2-a deux points particuliers pour un champ magnétique d'amplitude d'environ 50 ou 102 mT et pour lesquels la PL est éteinte même si le champ est parfaitement aligné avec l'axe \mathbf{u}_{NV} ($\theta_B = 0^\circ$). Ces deux chutes de PL sont dues au décalage de l'état de spin $|m_s = -1\rangle$ au même niveau d'énergie que l'état $|m_s = 0\rangle$ par effet Zeeman d'un champ magnétique extérieur. Cette superposition des niveaux d'énergie se produit pour les triplets de spin du niveau fondamental (pour un champ extérieur $\|\mathbf{B}\| = 102$ mT) et du niveau excité ($\|\mathbf{B}\| = 50$ mT). Elle induit un mélange des populations entre les états $|m_s = 0\rangle$ et $|m_s = -1\rangle$ qui s'accompagne d'une chute de la PL. Ces phénomènes sont désignés par les acronymes GSLAC (*ground-state level anticrossing*) et ESLAC (*excited-state level anticrossing*) [170–172].

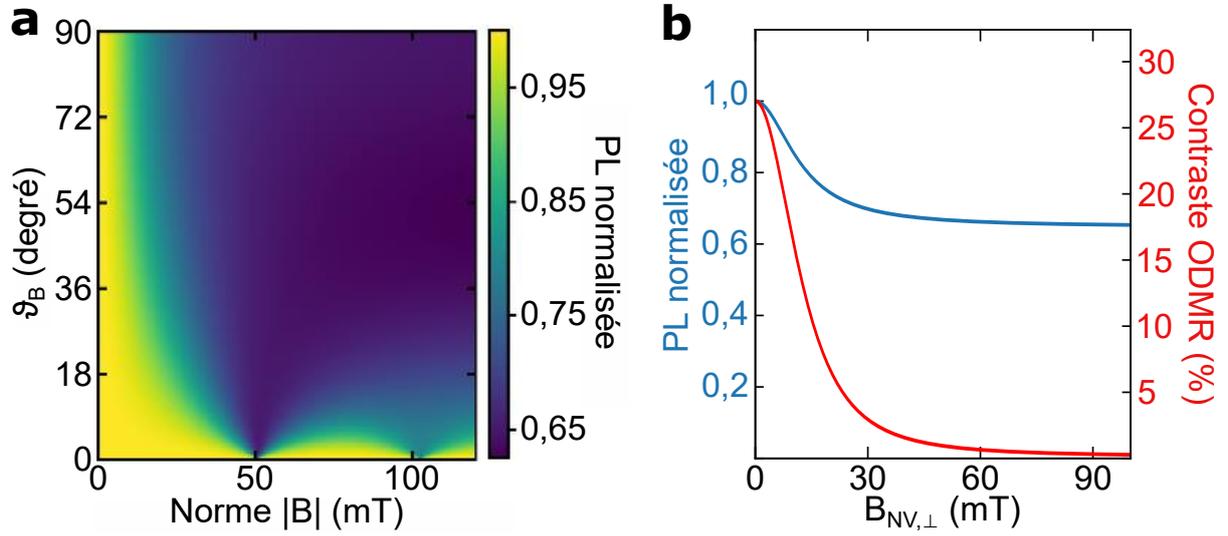


FIGURE 3.2 : Photodynamique du centre NV. (a) Intensité de la PL émise par le centre NV sous un champ magnétique extérieur en fonction de l'amplitude $\|\mathbf{B}\|$ et de l'angle θ_B que fait le champ avec l'axe \mathbf{u}_{NV} . (b) Chute de la PL du centre NV (en bleu) et chute du contraste des spectres ODMR (en rouge) sous l'action du champ $B_{\text{NV},\perp}$, dues au couplage entre les différents niveaux d'énergie. Ces figures sont adaptées du manuscrit de thèse de L. Stefan [169].

Enfin, la réduction de la différence de population entre le niveau $|0\rangle$ et les niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$ rend également le processus de polarisation optique du spin du centre NV moins efficace. C'est pourquoi le contraste des spectres ODMR chute aussi en présence d'un champ $B_{\text{NV},\perp}$ important. La chute du contraste accompagne le chute de la PL émise par le centre NV (figure 3.2-b). La quantification de cette chute du contraste ODMR, qui est détaillée dans les références [108, 169], se déduit de la mesure de la PL émise par le centre NV, avec et sans l'application de micro-ondes (MO) à la fréquence de la transition $|m_s = 0\rangle \rightarrow |m_s = \pm 1\rangle$, grâce à la formule suivante :

$$C = \frac{\text{PL}(\text{MO } off) - \text{PL}(\text{MO } on)}{\text{PL}(\text{MO } off)}. \quad (3.4)$$

Ainsi, en conclusion, l'étude des propriétés photodynamiques du centre NV nous a permis de mettre en évidence et de quantifier la chute du contraste ODMR et de la PL du centre NV en présence d'un champ $B_{NV,\perp}$ de quelques mT. Cette chute du contraste rend donc impossible l'imagerie NV quantitative dans le mode ODMR-complet, comme nous l'avons observé précédemment lors de l'étude du GaMnAsP (section 2.5.4). Nous allons à présent voir comment nous pouvons tirer profit du phénomène d'extinction de la PL, qui accompagne la chute du contraste ODMR, afin de réaliser une imagerie NV optique de la morphologie des domaines magnétiques.

3.3 Mise en application de l'imagerie *quench*

3.3.1 Principe et état de l'art

Le mode d'imagerie *quench* a été présenté expérimentalement pour la première fois en 2012 par L. Rondin *et al.* [131] ainsi que par J.-P. Tetienne *et al.* [108] afin d'imager la morphologie des bits magnétiques d'un disque dur commercial. Depuis, l'imagerie *quench* a été particulièrement utilisée pour observer la morphologie de skyrmions de dimensions variant de 60 à 270 nm et stabilisés à température ambiante [47, 48, 50, 51].

Afin d'exploiter l'imagerie *quench* grâce à la MNVB, nous plaçons un centre NV unique, présent à l'extrémité de la pointe en diamant, au point de focalisation du microscope confocal afin de collecter la PL émise par celui-ci. Nous pouvons ensuite balayer la surface du matériau magnétique étudié en déplaçant les scanneurs piézoélectriques de l'échantillon et en maintenant la position de la pointe au contact de la surface du matériau. La PL collectée est ensuite mesurée par une photodiode à avalanche pour permettre un suivi précis en temps réel de son évolution. Ce dispositif nous permet donc d'obtenir simultanément la cartographie de la surface de notre échantillon par microscopie à force atomique (AFM) ainsi que la cartographie de la PL émise par le centre NV lors de cette acquisition. Contrairement à la MNVB basée sur l'acquisition de spectres ODMR discutée dans le chapitre précédent, il n'est pas nécessaire ici d'appliquer un champ micro-onde, ce qui simplifie le montage expérimental. La figure 3.3-a schématise le principe de l'imagerie *quench*.

Nous pouvons observer sur la figure 3.3-b une carte de PL d'allure typique pour les images obtenues par MNVB dans le mode *quench*. Nous avons déjà rencontré cette image dans le chapitre précédent (cf. section 2.5.5), elle a été obtenue en balayant la surface du semi-conducteur ferromagnétique GaMnAsP. Les études réalisées par imagerie *quench* et présentées dans la littérature dévoilent des cartes de PL dont les aspects sont également similaires [47, 48, 50, 51, 108, 131, 136] (figures 3.3-c et d).

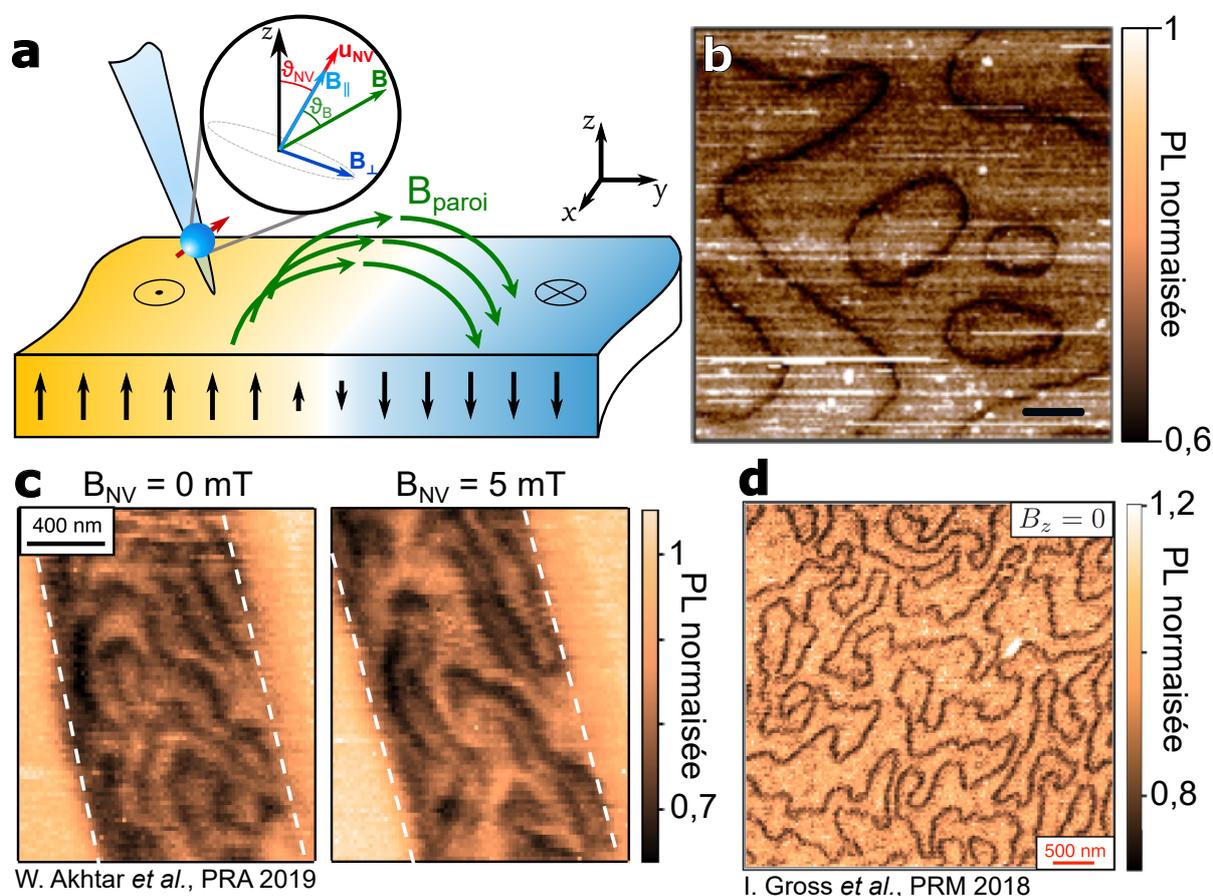


FIGURE 3.3 : Principe de l'imagerie *quench*. (a) Schéma représentant le balayage d'une paroi de domaine par le centre NV, caractérisé par son axe \mathbf{u}_{NV} (en rouge). On observe le champ magnétique émis par une paroi de domaine (en vert), créé par la rotation de l'aimantation hors plan (en noir) du matériau. La paroi se situe entre un domaine magnétique d'aimantation orientée vers le haut (en jaune) et un domaine d'aimantation orientée vers le bas (en bleu). La partie agrandie permet de visualiser la projection parallèle et orthogonale du champ \mathbf{B} sur l'axe \mathbf{u}_{NV} , ainsi que l'angle θ_B entre ces deux vecteurs. (b) Cartographie de PL que nous avons obtenue expérimentalement par MNVB en mode *quench* sur le matériau GaMnAsP, avec une hauteur de vol $d_{NV} \simeq 100$ nm (barre d'échelle = 1 μm). (c) Cartographie de PL obtenue par MNVB en mode *quench* et extraite de la référence [48]. Elle a été obtenue sur des skyrmions dans une unique couche magnétique ultra-fine de Co₂FeAl. (d) Cartographie de PL obtenue par MNVB en mode *quench* et extraite de la référence [51]. Elle a été obtenue sur des skyrmions dans un système composé de deux couches magnétiques Ni/Co/Ni.

On peut donc observer sur ces cartes de PL les domaines magnétiques qui apparaissent comme des zones claires. En effet, l'aimantation étant uniforme, il n'y a pas de champ magnétique généré au-dessus de ces zones. Cependant, ces domaines sont séparés entre eux par des parois de domaines où la rotation de l'aimantation génère des boucles de champ magnétique (figure 3.3-a). Le champ émis par ces parois est caractérisé par son amplitude $\|\mathbf{B}\|$ et par l'angle

θ_B qu'il réalise avec l'axe \mathbf{u}_{NV} . Comme nous venons de le voir avec la figure 3.2-a, ce champ peut éteindre plus ou moins la PL du centre NV en fonction de la valeur de $\|\mathbf{B}\|$ et de θ_B . Or, étant donné que l'angle θ_B varie grandement à proximité de la paroi de domaine, en raison de la boucle de champ émise par la paroi, il y a donc une gamme d'angles θ_B où la composante $B_{\text{NV},\perp}$ du champ sera suffisamment grande pour éteindre la PL. C'est pourquoi, nous observons sur la carte de PL des lignes sombres au-dessus des parois de domaines. De plus, si l'amplitude du champ magnétique $\|\mathbf{B}\|$ émis par les parois augmente, la gamme des angles θ_B qui va mener à l'extinction de la PL du centre NV augmente également (cf. figure 3.2-a). Ceci aboutit donc à des lignes noires de plus en plus larges au-dessus des parois de domaines, car une plus grande gamme des angles θ_B va mener à l'extinction de la PL.

3.3.2 Avantages de l'imagerie *quench*

Nous allons discuter ici de quelques avantages que présente l'imagerie MNVB dans le mode *quench*. L'atout majeur de l'imagerie NV en mode *quench* est sa facilité d'utilisation, car elle correspond à une approche tout optique qui permet la réalisation de cartographies de plusieurs μm^2 en de relativement faibles temps d'acquisition de quelques dizaines de minutes (en comparaison au mode ODMR-complet). Elle ne nécessite pas l'application d'un champ micro-onde à proximité du centre NV, contrairement au mode ODMR-complet, ce qui permet de simplifier les expériences et de prévenir d'éventuelles perturbations dues à l'application de micro-ondes dans certaines configurations expérimentales [45, 173, 174].

De plus, elle permet d'étudier des structures magnétiques générant de forts champs magnétiques supérieurs à quelques mT, là où l'imagerie NV dans le mode ODMR-complet n'est plus exploitable. L'imagerie par extinction de PL permet donc d'augmenter la gamme des matériaux et des phénomènes magnétiques pouvant être étudiés par magnétométrie NV. Plusieurs récentes études ont par exemple tiré profit de l'imagerie *quench* pour étudier la morphologie et la manipulation de skyrmions magnétiques [47, 48, 50, 51]. L'étude des skyrmions présente un fort enjeu applicatif grâce au stockage et au contrôle à faible coût énergétique de données magnétiques qui peuvent être enregistrées dans ces structures de spin [61, 62, 110]. Avec la répétition de couches magnétiques complémentaires, plusieurs études ont ainsi démontré la stabilisation dans ces matériaux de skyrmions de très faible dimension (diamètre < 50 nm) et à température ambiante [47, 59, 60, 175–177]. De plus, il a également été démontré que de tels skyrmions peuvent être manipulés et déplacés à grande vitesse (> 100 m.s $^{-1}$) grâce à l'injection dans les matériaux d'impulsions de courant [52, 178, 179]. La répétition de plusieurs couches magnétiques, nécessaire à la stabilisation des skyrmions, génère cependant des champs magnétiques importants (> 10 mT) et justifie l'utilisation de l'imagerie *quench* pour l'étude de ces matériaux

multicouches.

De plus, comme nous pouvons le voir sur les images des figures 3.3-b, c et d, l'imagerie *quench* permet d'observer la morphologie de structures magnétiques avec une résolution nanométrique [180]. Le mode d'imagerie *quench* constitue donc une alternative non-perturbative complémentaire à la microscopie à force magnétique (MFM), largement répandue pour de nombreuses études [113–116, 181].

Ainsi, la MNVB dans le mode *quench* permet d'étudier la morphologie de structures magnétiques émettant de forts champs, avec une résolution nanométrique, de manière non-perturbative, et avec une grande vitesse d'acquisition et une plus grande simplicité expérimentale que pour le mode ODMR-complet.

3.3.3 Conclusion et limites actuelles

Cependant, l'imagerie *quench* n'a été jusqu'à présent appliquée qu'à l'étude de matériaux de faible aimantation. Afin de quantifier l'effet de l'aimantation du matériau sur ce mode d'imagerie, nous allons introduire l'aimantation surfacique I_s qui correspond au produit de l'aimantation à saturation par l'épaisseur de matériaux magnétiques : $I_s = M_{\text{sat}} \times t$. Cette grandeur s'exprime en mA, ou de manière équivalente en magnéton de Bohr par unité de surface μ_B/nm^2 , et caractérise l'intensité typique du champ magnétique produit par une paroi de domaine dans le matériau. Comme nous pouvons le voir dans le tableau 3.1, les structures magnétiques étudiées jusqu'ici avec l'imagerie *quench* présentent une aimantation surfacique I_s inférieure à 3 mA (ou inférieure à $\simeq 320 \mu_B/\text{nm}^2$) [47, 48, 51]. En effet, ces matériaux ne sont constitués que d'une seule répétition d'une couche magnétique nanométrique. Or, la répétition de nombreuses couches permettrait d'accroître la stabilité des skyrmions et de réduire grandement leurs dimensions, comme nous venons de le voir, ce qui représente une étape indispensable pour le stockage de données magnétiques à faible consommation d'énergie. Pour poursuivre de telles études, et pour lever les potentielles restrictions actuelles de l'imagerie *quench* aux matériaux fortement aimantés, il est donc important de comprendre comment ce mode d'imagerie est impacté par les propriétés magnétiques des matériaux étudiés (aimantation surfacique I_s , taille et périodicité des domaines magnétiques) ainsi que par les propriétés de la sonde NV utilisée (hauteur de vol et orientation du centre NV). Nous avons donc voulu décrire et caractériser ces interactions. Car, cela nous permettra d'étendre la gamme des matériaux magnétiques pouvant être étudiés par l'imagerie *quench* aux matériaux de plus forte aimantation ($I_s > 3 \text{ mA}$).

3.4 Application au matériau multicouche [Ir,Co,Pt]₁₄

3.4.1 Intérêt du matériau

Afin d'étendre la gamme des matériaux étudiés par imagerie *quench* aux matériaux magnétiques fortement aimantés ($I_s > 3$ mA), nous nous sommes intéressés aux structures magnétiques du matériau multicouche [Ir(1),Co(1),Pt(1)]₁₄ qui présente une forte aimantation. Cet échantillon est similaire à celui présenté par A. Soumyanarayanan *et al.* dans la référence [59] et a été synthétisé dans les laboratoires de cette équipe par pulvérisation cathodique (*Institute of Materials Research and Engineering*, Singapour). Il est constitué d'une couche d'un matériau ferromagnétique, le cobalt (Co), d'un nm d'épaisseur. Ce dernier est entouré de deux couches métalliques, d'un nm d'épaisseur chacune, constituées d'iridium (Ir) ou de platine (Pt). Les métaux Ir et Pt présentent un fort couplage spin-orbite. Cette architecture mène donc à une interaction de Dzyaloshinskii–Moriya [61, 177] importante à l'interface entre les couches ferromagnétique/métal. Cette interaction de grande valeur permet de stabiliser des skyrmions de faible dimension ($\simeq 50$ nm) à température ambiante [59] et sous l'action d'un puissant champ magnétique extérieur ($\simeq 100$ mT). De plus, l'architecture [Ir(1),Co(1),Pt(1)] a été répétée 14 fois dans le but de renforcer la stabilisation de ces skyrmions. Des matériaux de ce type, c'est-à-dire présentant une forte interaction de Dzyaloshinskii–Moriya [59, 60], sont donc d'un grand intérêt pour la physique de la matière condensée, en particulier grâce à l'utilisation de skyrmions comme mémoires magnétiques de dimension nanométrique, contrôlables par l'action de courant [52, 178, 179] et stables à température ambiante [47, 59, 60, 175–177].

Notre échantillon présente une anisotropie magnétique hors plan et une aimantation surfacique $I_s = 12,3$ mA. L'aimantation à saturation de ce matériau M_{sat} est égale à $0,88$ MA.m⁻¹ [59]. Sa couche ferromagnétique correspond à la couche Co d'un nm d'épaisseur qui est répétée 14 fois. L'épaisseur magnétique effective du matériau est donc $t_{\text{eff}} = 14$ nm. Ainsi $I_s = M_{\text{sat}} \times t_{\text{eff}} \simeq 12,3$ mA (tableau 3.1). Cette aimantation surfacique est six fois plus élevée que celles des matériaux déjà étudiés dans la littérature par imagerie *quench*, dont les valeurs se situent autour de 2 mA [47, 48, 51] :

Matériau	M_{sat} (MA.m ⁻¹)	Épaisseur t (nm)	I_s (mA)
Pt/(Ni/Co/Ni)/Au/(Ni/Co/Ni)/Pt [51]	0,85	3	2,5
Pt/CoFeAl/MgO [48]	1,1	1,6	1,8
Pt/Co/NiFe/IrMn [47]	0,72	2,4	1,7
GaMnAsP (section 2.5.2)	0,03	55	1,7
[Ir/Co/Pt] ₁₄ [164]	0,88	14	12,3

Tableau 3.1 : liste des caractéristiques des échantillons magnétiques étudiés par imagerie *quench* dans la littérature ainsi que dans ce manuscrit. Le matériau multicouche [Ir/Co/Pt]₁₄ que nous étudions ici présente une aimantation I_s environ six fois plus importante que celle des matériaux étudiés dans la littérature.

3.4.2 Imagerie MFM

L'échantillon [Ir(1),Co(1),Pt(1)]₁₄ peut également être imagé facilement en microscopie à force magnétique (MFM) avec un très bon contraste, car il possède une aimantation hors plan de forte valeur. Nous avons ainsi réalisé plusieurs images MFM sur notre échantillon, en balayant sa surface à l'aide d'une pointe magnétique de faible aimantation (*Asylum Research, Oxford Instruments*¹), comme nous pouvons le voir sur la figure 3.5-a sur une zone de 10 μm^2 . Les cartes MFM obtenues nous serviront d'images de référence pour comparer à l'allure des images obtenues par MNVB en mode *quench*. Il sera donc nécessaire de scanner par MFM et par MNVB exactement la même zone de l'échantillon. Pour ce faire, nous avons marqué une zone de la surface de notre échantillon, représentée sur la figure 3.4, à l'aide d'un repère effectué par une pointe de câblage par fil. L'extrémité chauffée de la pointe de câblage permet de creuser légèrement l'échantillon pour y laisser une marque.

On visualise sur la carte MFM (figure 3.5-a) la morphologie des domaines magnétiques sur cette zone, avec une aimantation orientée vers le *haut* ou vers le *bas*. Ces domaines prennent la forme d'un labyrinthe avec une période entre chaque domaine d'aimantation opposée d'environ 407 nm. On retrouve bien la morphologie magnétique attendue sur cet échantillon [59]².

1. modèle ASYMFMLM-R2

2. Les structures magnétiques se stabilisent sous forme de skyrmions seulement lors de l'application d'un fort champ magnétique extérieur ($\simeq 100$ mT). Les images MFM présentées ici ont été obtenues sans champ magnétique extérieur, c'est pourquoi les structures observées ont une allure de labyrinthe et non de skyrmions.

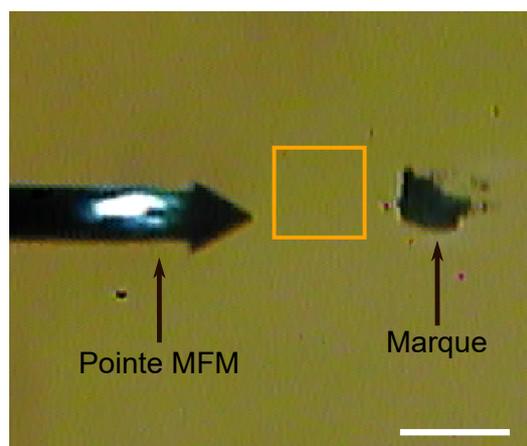


FIGURE 3.4 : Marquage de la zone d'imagerie.

Image obtenue à travers le microscope MFM (barre d'échelle = $80 \mu\text{m}$). Nous distinguons la pointe magnétique utilisée pour l'imagerie MFM, sur laquelle on observe la réflexion du faisceau laser qui permet, à l'aide d'une photodiode à quatre quadrants, de connaître la position relative de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon. La zone d'imagerie, où nous avons réalisé les cartographies MFM et MNVB en mode *quench*, est encadrée en orange. On la repère grâce à la marque noire réalisée avec une pointe de câblage par fil.

3.4.3 Imagerie MNVB en mode *quench*

Nous avons ensuite balayé cette même zone de l'échantillon à l'aide de notre montage de MNVB tout en mesurant la PL émise par un centre NV unique. L'image obtenue est représentée sur la figure 3.5-b.

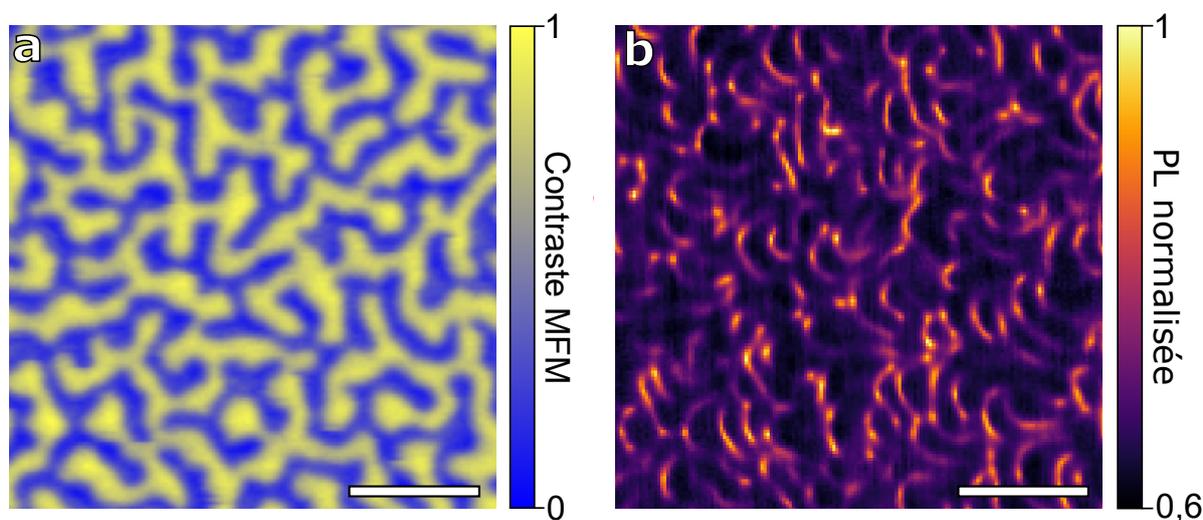


FIGURE 3.5 : Étude par imagerie *quench* et MFM de l'échantillon $[\text{Ir},\text{Co},\text{Pt}]_{14}$. (a) Image que nous avons obtenue expérimentalement par MFM sur l'échantillon $[\text{Ir}(1),\text{Co}(1),\text{Pt}(1)]_{14}$ (barre d'échelle = $1 \mu\text{m}$). On observe les domaines magnétiques d'aimantation orientée selon l'axe $+z$ (en bleu) ou $-z$ (en jaune). (b) Image obtenue expérimentalement par MNVB dans le mode *quench* et sur exactement la même zone que l'image précédente (barre d'échelle = $1 \mu\text{m}$). La pointe en diamant utilisée possède une hauteur de vol $d_{\text{NV}} = 77 \pm 3 \text{ nm}$. Cette image présente des motifs de PL directionnels qui ne mettent en évidence que la partie verticale des parois de domaines.

Pour obtenir cette image, nous avons utilisé une pointe en diamant (commercialisée par la compagnie QZabre [138]) sur laquelle nous avons mesuré, à l'aide du protocole d'étalonnage

présenté dans le chapitre précédent (cf. section 2.4), une hauteur de vol $d_{\text{NV}} = 77 \pm 3$ nm ainsi qu'une orientation \mathbf{u}_{NV} définie par $\varphi_{\text{NV}} = 90 \pm 2^\circ$ et $\theta_{\text{NV}} = 120 \pm 2^\circ$. Les images de MNVB obtenues expérimentalement et présentées dans ce chapitre ont toutes été réalisées avec cette pointe. Le centre NV est éclairé par un laser vert à la longueur d'onde de 532 nm, avec une puissance optique $P_{\text{opt}} \simeq 400 \mu\text{W}$ pour ces expériences. Nous avons balayé avec la pointe en diamant une surface de $10 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon [Ir(1),Co(1),Pt(1)]₁₄, la même surface que pour l'image MFM, tout en effectuant une mesure de la PL émise par le centre NV en chaque pixel, espacé de 25 nm et ce pendant une durée d'intégration de 100 ms. Il nous a donc fallu environ 4h30 pour obtenir l'image *quench* présentée sur la figure 3.5-b.

Cependant, cette image ne présente pas les motifs de PL typiques attendus habituellement pour une image *quench*, c'est-à-dire des domaines magnétiques lumineux entourés de parois de domaines sombres (cf. figure 3.3). L'obtention de cette image était donc inattendue car aucune image *quench* de la littérature ne présentait jusqu'à présent cette allure. Nous observons ici un fond sombre : la PL du NV est éteinte sur la majorité de la surface balayée. Ceci est dû au fort champ magnétique généré par l'échantillon, conséquence de la forte aimantation ($I_s = 12,3$ mA). Ce champ est produit au niveau des parois de domaines, mais les boucles de champ se propagent sur toute la surface de l'échantillon. Il est suffisamment important ($B_{\text{NV},\perp} > 10$ mT) pour éteindre significativement la PL du NV, même loin des parois de domaines qui en sont la source. Nous avons vu que l'orientation du champ magnétique, définie par l'angle θ_B , change rapidement de direction au niveau des parois, en effectuant une rotation de 180° (cf. figure 3.3-a). Il existe donc une petite gamme d'angles θ_B pour laquelle l'orientation du champ est suffisamment alignée avec l'axe \mathbf{u}_{NV} du centre NV, pour que le champ magnétique \mathbf{B} ne mène pas à l'extinction de la PL (cf. figure 3.2-a). C'est pourquoi nous observons sur l'image de la figure 3.5-b des traits lumineux au niveau des parois de domaines, tous alignés selon la même direction donnée par l'axe \mathbf{u}_{NV} . Nous avons donc identifié un nouveau régime d'imagerie ***quench directionnelle***, qui mène à l'obtention d'une carte de PL avec un fond sombre d'où se distinguent quelques traits lumineux au-dessus des parois de domaines, alignés selon une direction préférentielle.

Par opposition, nous désignerons les images *quench*, présentées dans la littérature [47, 48, 50, 51, 108, 131, 136] et que nous avons obtenues en cartographiant la surface de l'échantillon de GaMnAsP (figure 3.3), comme étant des images ***quench non directionnelles*** (domaines magnétiques lumineux entourés des parois de domaines sombres). Elles présentent une allure non directionnelle en raison de la faible aimantation des matériaux magnétiques imagés ($I_s < 3$ mA).

3.4.4 Perspectives d'étude

Ainsi, en appliquant l'imagerie *quench* à un système fortement aimanté, tel que le matériau $[\text{Ir}(1),\text{Co}(1),\text{Pt}(1)]_{14}$ d'aimantation surfacique $I_s = 12,3 \text{ mA}$, nous avons mis en évidence un nouveau régime de l'imagerie *quench* qui n'avait jamais été présenté jusqu'ici dans la littérature. Cependant, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.5-b, les images *quench* directionnelles sont difficiles à interpréter et ne permettent pas de déduire la morphologie exacte des structures magnétiques étudiées dans ce régime. En effet, il est difficile de reconnaître sur l'image *quench* obtenue pour l'échantillon $[\text{Ir}(1),\text{Co}(1),\text{Pt}(1)]_{14}$ la morphologie des domaines magnétiques, observée précédemment grâce à l'imagerie MFM réalisée sur la même zone (figure 3.5-a). L'imagerie *quench* directionnelle pour les matériaux à forte aimantation ($I_s > 3 \text{ mA}$) semble donc être limitée et difficilement interprétable. L'enjeu de ce chapitre est de dépasser cette limitation, afin d'être en mesure de tirer des informations sur la morphologie des structures magnétiques étudiées, même dans le mode d'imagerie *quench* directionnelle.

Nous allons donc, dans la suite de chapitre, quantifier et caractériser les différents régimes d'imagerie *quench*. Grâce à l'étude de ces régimes, nous pourrons ensuite développer un processus de reconstruction qui nous permettra de retrouver la totalité de l'information morphologique des structures étudiées.

3.5 Différents régimes de l'imagerie *quench*

L'interprétation des images *quench* est rendue complexe dans certaines situations en raison de la dépendance locale du champ magnétique - et donc de la réponse en PL du centre NV qui y est associée - à plusieurs paramètres tels que la hauteur de vol du centre NV d_{NV} et l'aimantation surfacique du matériau I_s . Afin d'exploiter tout le potentiel de l'imagerie *quench*, nous voulons comprendre et caractériser l'effet de ces paramètres sur le comportement de la PL émise par le centre NV, et ainsi mettre en avant les différents régimes d'imagerie *quench* qui en découlent.

3.5.1 Simulation des cartes de champ magnétique

Nous allons dans un premier temps mettre en évidence le rôle de la hauteur de vol d_{NV} . Pour ce faire, nous avons simulé la distribution du champ magnétique à partir de la carte d'aimantation obtenue sur notre échantillon $[\text{Ir}(1),\text{Co}(1),\text{Pt}(1)]_{14}$. La distribution du champ est décrite par l'amplitude $\|\mathbf{B}\|$ et l'angle θ_B . La carte d'aimantation de l'échantillon a été obtenue expérimentalement grâce à l'imagerie MFM (figure 3.5-a). À partir de cette carte, nous avons

simulé la distribution du champ magnétique $\|\mathbf{B}\| - \theta_B$ grâce au logiciel de calcul micromagnétique Mumax3 [182].

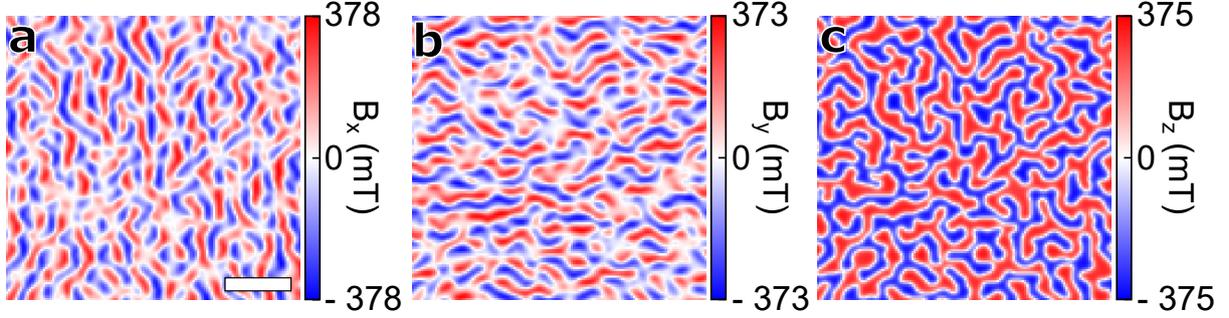


FIGURE 3.6 : Simulation du champ de fuite généré par l'échantillon $[\text{Ir,Co,Pt}]_{14}$. (a-c) Composantes B_x , B_y et B_z du champ magnétique simulées à partir de la carte d'aimantation obtenue expérimentalement par imagerie MFM, avec une aimantation $I_s = 12,3$ mA et à une distance $d_{\text{NV}} = 77$ nm fixées (barre d'échelle = $1 \mu\text{m}$). Ces simulations ont été réalisées avec le logiciel Mumax3 par A. K. C. Tan du laboratoire Cavendish [164].

Ces distributions ont été simulées pour différentes distances par rapport à la surface de l'échantillon, afin de représenter plusieurs hauteurs d_{NV} . Nous pouvons ainsi simuler le champ magnétique \mathbf{B} émis par notre échantillon avec une aimantation surfacique fixée ($I_s = 12,3$ mA), donnée par la carte d'aimantation obtenue en MFM, mais en faisant varier les valeurs de d_{NV} . La figure 3.6 donne un exemple du champ magnétique \mathbf{B} , décrit par ses trois composantes B_x , B_y et B_z , simulé à partir de la carte MFM que nous avons obtenue expérimentalement, donc pour $I_s = 12,3$ mA, et pour la distance $d_{\text{NV}} = 77$ nm qui correspond à la hauteur de vol de notre configuration expérimentale. On constate que le champ magnétique émis par notre échantillon est de forte valeur (environ 370 mT), en comparaison aux ordres de grandeurs des champs étudiés précédemment dans la littérature par imagerie *quench* (inférieurs à environ 30 mT) [47, 48, 50, 51, 108, 131, 136].

3.5.2 Variation de PL nécessaire pour l'imagerie *quench*

Nous pouvons à présent simuler différentes distributions du champ magnétique $\|\mathbf{B}\| - \theta_B$ pour une valeur d'aimantation fixée $I_s = 12,3$ mA et pour cette fois-ci trois valeurs différentes de d_{NV} : 60 nm, 100 nm et 200 nm. Nous superposons ces distributions $\|\mathbf{B}\| - \theta_B$ sur la carte 2D qui donne la réponse en PL du centre NV en fonction de l'amplitude $\|\mathbf{B}\|$ et de l'angle θ_B du champ magnétique (voir les figures 3.2-a et 3.7).

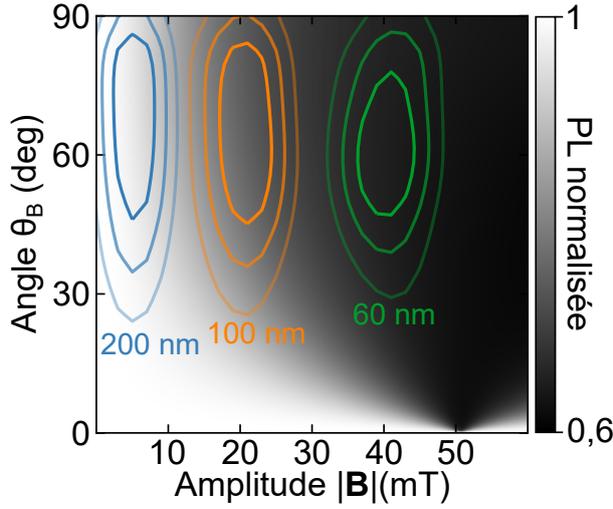


FIGURE 3.7 : Influence de la hauteur de vol du centre NV sur l'imagerie *quench*. Intensité de la PL du centre NV en fonction de l'amplitude $\|\mathbf{B}\|$ et de l'angle θ_B du champ extérieur (zone agrandie de l'image de la figure 3.2-a). On représente par des lignes de contour les distributions du champ $\|\mathbf{B}\| - \theta_B$, simulées pour trois valeurs de d_{NV} (60 nm, 100 nm et 200 nm). Les lignes, de la plus foncée à la plus claire, renferment respectivement 80%, 60% et 40% des valeurs $\|\mathbf{B}\| - \theta_B$ du champ simulé. On identifie donc avec cette image les distributions des valeurs de PL associées aux distributions de champ magnétique.

Ainsi, nous pouvons constater sur la figure 3.7 que lorsque le centre NV se trouve proche de la surface ($d_{\text{NV}} < 60$ nm), l'intensité du champ magnétique qu'il ressent est suffisamment forte pour éteindre sa PL sur toute la zone étudiée ($B_{\text{NV},\perp} > 10$ mT). À l'inverse, lorsque le centre NV est trop éloigné de la surface ($d_{\text{NV}} > 200$ nm), la PL du NV reste toujours brillante sous l'action du champ magnétique. Le champ n'est plus assez fort ($B_{\text{NV},\perp} < 3$ mT) pour éteindre la PL car l'amplitude du champ décroît rapidement dans l'espace. Notons que dans ces conditions, le contraste ODMR est conservé, il est donc possible d'utiliser le mode quantitatif ODMR-complet de la MNVB. Cependant, en raison de la grande distance d_{NV} entre le centre NV et l'échantillon, seul un champ moyen est mesuré et il n'est donc pas possible de remonter à la distribution nanométrique des sources magnétiques (les parois de domaines dans notre cas). On perd donc en résolution spatiale lorsque la distance d_{NV} est trop grande par rapport aux dimensions des structures magnétiques que l'on veut imager.

Ainsi, dans les deux cas extrêmes d'un centre NV trop proche ou trop loin de la surface, aucune information ne peut être extraite par l'imagerie *quench* car les variations de la photoluminescence, que l'on note ΔPL , sont trop faibles. Dans notre configuration, la distance $d_{\text{NV}} = 100$ nm nous permet cependant de réaliser une image *quench* contrastée de la distribution du champ magnétique. Car, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.7, seulement une partie de la distribution du champ magnétique va éteindre la PL du centre NV (c'est le cas seulement au-dessus des parois de domaines qui apparaissent donc sombres pour l'imagerie *quench* non directionnelle) tandis que le reste de la distribution du champ n'affectera pas la PL du NV (c'est le cas au-dessus des domaines magnétiques qui sont donc lumineux). La figure 3.7 nous permet donc de déduire les distributions des valeurs de la PL du centre NV associées aux distributions simulées $\|\mathbf{B}\| - \theta_B$ du champ magnétique. On représente ces distributions de PL pour $d_{\text{NV}} = 60$ nm, 100 nm et 200 nm sur les histogrammes de la figure 3.8-a.

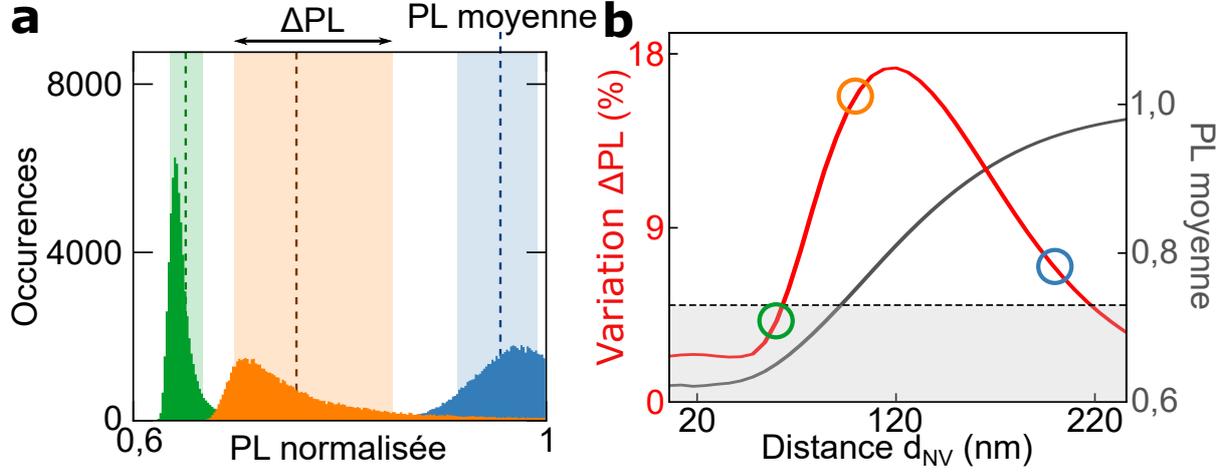


FIGURE 3.8 : Distributions de PL en fonction de d_{NV} . (a) Histogrammes des distributions de PL du centre NV, associées aux distributions simulées $\|\mathbf{B}\| - \theta_B$ du champ magnétique, pour $I_s = 12,3$ mA et $d_{NV} = 60$ nm (en vert), 100 nm (en orange) et 200 nm (en bleu). On déduit de ces histogrammes les valeurs de la PL moyenne et des variations ΔPL . (b) Valeurs de ΔPL et de la PL moyenne associées aux distributions du champ magnétique pour différentes distances d_{NV} . Les valeurs d_{NV} utilisées sur la figure (a) sont indiquées par des cercles de couleurs avec le même code couleur. La zone grisée correspond aux variations $\Delta PL < 5\%$. On en déduit donc, dans notre configuration, que seules les distances d_{NV} d'environ 70 nm à 220 nm mèneront à des distributions de PL avec $\Delta PL > 5\%$.

Nous déduisons de ces histogrammes (figure 3.8-a) la valeur moyenne de PL associée à chaque distribution, ainsi que les variations ΔPL qui quantifient la différence entre le 90ème et le 10ème pourcentage de la distribution de PL : $\Delta PL = 1 - \frac{PL_{10\%}}{PL_{90\%}}$. Nous avons illustré, sur la figure 3.8-b, les variations de ΔPL et de la PL moyenne, associées aux distributions $\|\mathbf{B}\| - \theta_B$ du champ magnétique pour chaque valeur de d_{NV} comprise entre 5 nm et 235 nm. Au vu des différentes images *quench* que nous avons pu simuler à partir de la distribution du champ magnétique, nous avons choisi de fixer un seuil $\Delta PL = 5\%$ en-dessous duquel nous considérons les variations de PL des images *quench* trop faibles pour pouvoir tirer des informations de ces dernières. Afin d'obtenir une variation de PL suffisante ($\Delta PL > 5\%$), il est donc nécessaire que la distance d_{NV} soit comprise dans une gamme de valeurs bien précises. Il est aussi important de considérer la perte en résolution spatiale lorsque d_{NV} devient trop important. Dans le cas des structures magnétiques que l'on veut étudier, il est préférable d'avoir une hauteur de vol $d_{NV} \leq 100$ nm afin de conserver une bonne résolution spatiale, nécessaire à l'observation des structures magnétiques nanométriques qui nous intéressent.

3.5.3 Simulation des cartes de *quench*

À partir de la distribution du champ magnétique simulée, nous pouvons ensuite tracer la cartographie de la PL émise par le centre NV au-dessus d'une telle distribution de champ. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur le modèle qui définit les propriétés photodynamiques du centre NV, et que nous avons décrit dans la section 3.2. On projette alors la carte du champ magnétique \mathbf{B} sur les propriétés photodynamiques du centre NV représentées sur la figure 3.7. On en déduit le niveau de PL du centre NV pour chaque pixel de la carte du champ \mathbf{B} . On obtient ainsi la carte de la PL émise par le centre NV associée à la carte du champ \mathbf{B} simulée. Cette carte de PL nous permet donc de mettre en évidence le phénomène de *quench*. La figure 3.9 illustre les différentes étapes qui mènent à la simulation des cartes de *quench*.

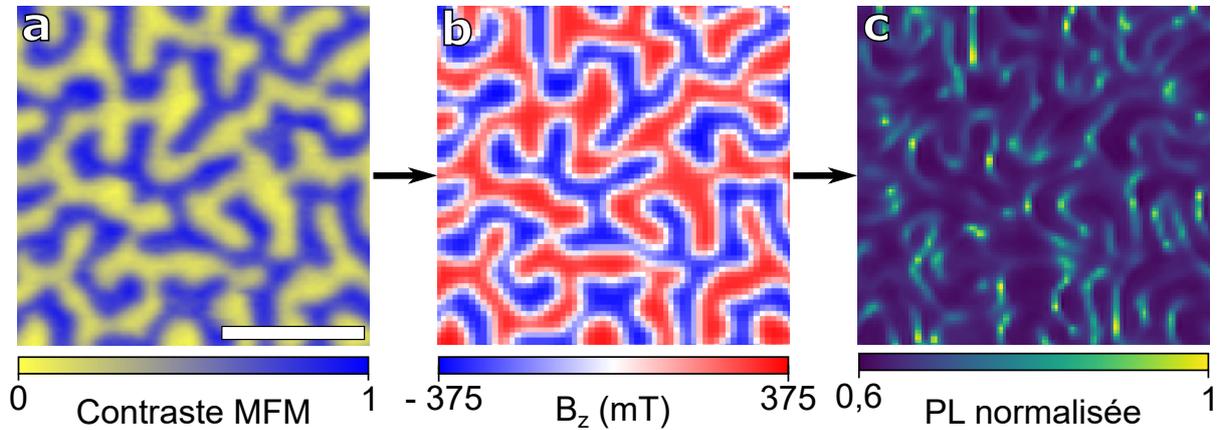


FIGURE 3.9 : Protocole de simulation des cartes de PL. (a) Carte d'aimantation mesurée expérimentalement par MFM (barre d'échelle = $1 \mu\text{m}$). (b) Carte du champ magnétique projeté selon l'axe z simulé à partir de la carte d'aimantation. On a réalisé cette simulation avec $I_s = 12,3 \text{ nA}$ et $d_{\text{NV}} = 77 \text{ nm}$. (c) Carte de PL, mettant en évidence le phénomène de *quench*, simulée à partir de la carte du champ magnétique. Les trois figures présentées ici ont été obtenues exactement sur la même zone de l'échantillon magnétique. Les simulations des cartes de PL ont été réalisées à partir des travaux de L. Stefan du laboratoire Cavendish [164, 169].

Nous pouvons résumer ces étapes ainsi :

- Obtention expérimentale de la carte d'aimantation du matériau magnétique étudié grâce à la technique MFM (voir les figures 3.5-a et 3.9-a).
- Simulation de la distribution du champ magnétique \mathbf{B} (décrite par ses trois composantes B_x , B_y et B_z) à partir de la carte d'aimantation MFM et grâce au logiciel de simulation micromagnétique Mumax3 (voir les figures 3.6 et 3.9-b). On effectue cette simulation pour des valeurs I_s et d_{NV} fixées.
- Simulation de la carte de PL émise par le centre NV à partir de la distribution du champ

magnétique \mathbf{B} et en se basant sur les propriétés photodynamiques du centre NV (figures 3.9-c et 3.10-a).

La figure 3.10-a donne un exemple d'une carte de PL simulée en appliquant les propriétés photodynamiques du centre NV à la distribution magnétique générée par notre échantillon $[\text{Ir}(1),\text{Co}(1),\text{Pt}(1)]_{14}$ dans notre configuration expérimentale. Cette simulation a donc été effectuée en fixant la distance $d_{\text{NV}} = 77$ nm et l'aimantation $I_s = 12,3$ mA. De plus, elle a été réalisée sur la même zone que l'image *quench* obtenue expérimentalement et présentée précédemment (figure 3.5-b). Nous pouvons donc comparer, sur la figure 3.10-b, la carte de PL obtenue par la simulation et par l'expérience. Nous représenterons dans ce chapitre les cartes de PL obtenues par simulation avec une échelle de couleur bleutée, tandis que les cartes de PL obtenues expérimentalement seront représentées avec une échelle de couleur rougeâtre. On observe bien une très bonne correspondance entre ces deux images *quench*, ce qui nous permet de valider le modèle photodynamique que nous avons utilisé pour la simulation des cartes de PL.

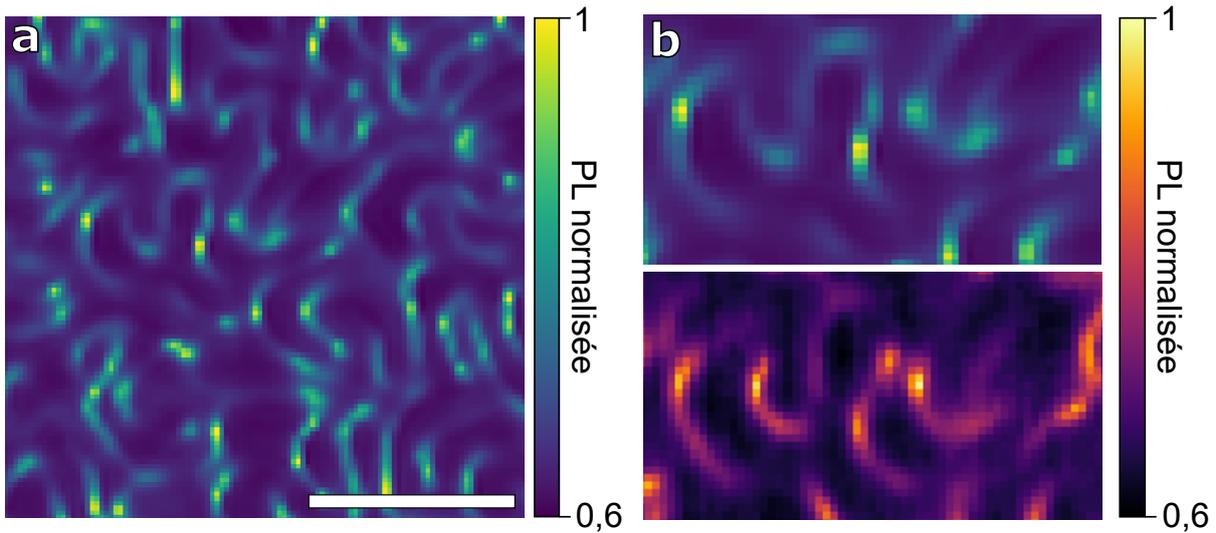


FIGURE 3.10 : Simulation de la carte de PL obtenue sur l'échantillon $[\text{Ir},\text{Co},\text{Pt}]_{14}$. (a) Simulation de la carte de PL obtenue par l'imagerie *quench* à la distance $d_{\text{NV}} = 77$ nm et sous l'angle φ_{NV} (barre d'échelle = $1 \mu\text{m}$). La simulation a été réalisée à partir de la carte d'aimantation obtenue par MFM sur l'échantillon $[\text{Ir},\text{Co},\text{Pt}]_{14}$ et présentée à la figure 3.5-a. (b) Comparaison entre l'image *quench* obtenue expérimentalement et celle obtenue par simulation.

3.5.4 Mise en évidence des différents régimes d'imagerie *quench*

La gamme des hauteurs de vol d_{NV} optimales pour l'imagerie *quench*, que nous avons mise en évidence dans la section 3.5.2, change en fonction de la valeur du champ magnétique étudié, et donc en fonction de l'aimantation surfacique du matériau I_s . Pour réaliser des cartographies

de la PL émise par le centre NV, il est donc nécessaire que les paramètres de l'expérience (d_{NV} , I_s) soient tous deux compris dans une gamme optimale de valeurs. Nous voulons donc à présent étudier simultanément l'influence des paramètres d_{NV} et I_s sur le comportement de la PL du centre NV. Pour ce faire, nous allons simuler la distribution $\|\mathbf{B}\| - \theta_B$ du champ magnétique mais en faisant varier cette fois-ci l'aimantation surfacique I_s ainsi que la distance d_{NV} , toujours à l'aide du logiciel de simulation micromagnétique Mumax3 et en nous basant sur la carte d'aimantation obtenue par MFM sur l'échantillon $[\text{Ir}(1),\text{Co}(1),\text{Pt}(1)]_{14}$. Nous avons donc fait varier I_s de 0 à 30 mA, autour de la valeur de référence correspondant à l'aimantation surfacique $I_{s,0} = 12,3$ mA de l'échantillon $[\text{Ir}(1),\text{Co}(1),\text{Pt}(1)]_{14}$.

Ainsi, nous avons pu simuler les cartographies de PL du centre NV obtenues grâce au mode *quench* pour différentes distances d_{NV} (de 15 à 225 nm) et différentes aimantations I_s (de 0 à 30 mA). Nous avons donc vu apparaître progressivement la directionnalité des images *quench* (figures 3.11-b, c et d). Nous avons ensuite quantifié, sous la forme d'un pourcentage, cette directionnalité en fonction des paramètres (d_{NV} , I_s). Ce pourcentage est calculé à partir des fonctions d'autocorrélation des images *quench* (voir l'annexe A pour plus de détails sur le calcul de la quantification de la directionnalité). On observe la totalité des parois de domaines pour une directionnalité de 0%. Lorsqu'elle augmente, on observera alors une portion des parois de domaines de moins en moins grande. Puis, lorsque la directionnalité atteint la valeur de 100%, nous ne pourrons alors détecter par l'imagerie *quench* que les parois orientées exactement selon une même et unique direction.

La mesure de la directionnalité en fonction des paramètres I_s et d_{NV} nous a permis de tracer le résultat présenté sur la figure 3.11-a. Nous avons également ajouté, sur le tracé de la figure 3.11-a, des lignes en pointillés noirs correspondant au seuil $\Delta\text{PL} = 5\%$ défini précédemment (section 3.5.2). Plus de détails sur l'obtention de la figure 3.11-a peuvent être trouvés dans l'annexe A. Les lignes $\Delta\text{PL} = 5\%$ permettent d'isoler les deux zones grisées, intitulées "non *quench*" et "*quench* total", qui correspondent aux zones où la variation de PL n'est pas assez importante pour pouvoir tirer des informations sur la morphologie des structures magnétiques par l'imagerie *quench* ($\Delta\text{PL} < 5\%$). La figure 3.11-a indique donc la qualité de l'imagerie *quench*, en terme de directionnalité et de variation de PL, et ce en fonction des paramètres expérimentaux (I_s , d_{NV}). Nous allons à présent détailler chacun des régimes de l'imagerie *quench* qui se démarque sur la figure 3.11-a.

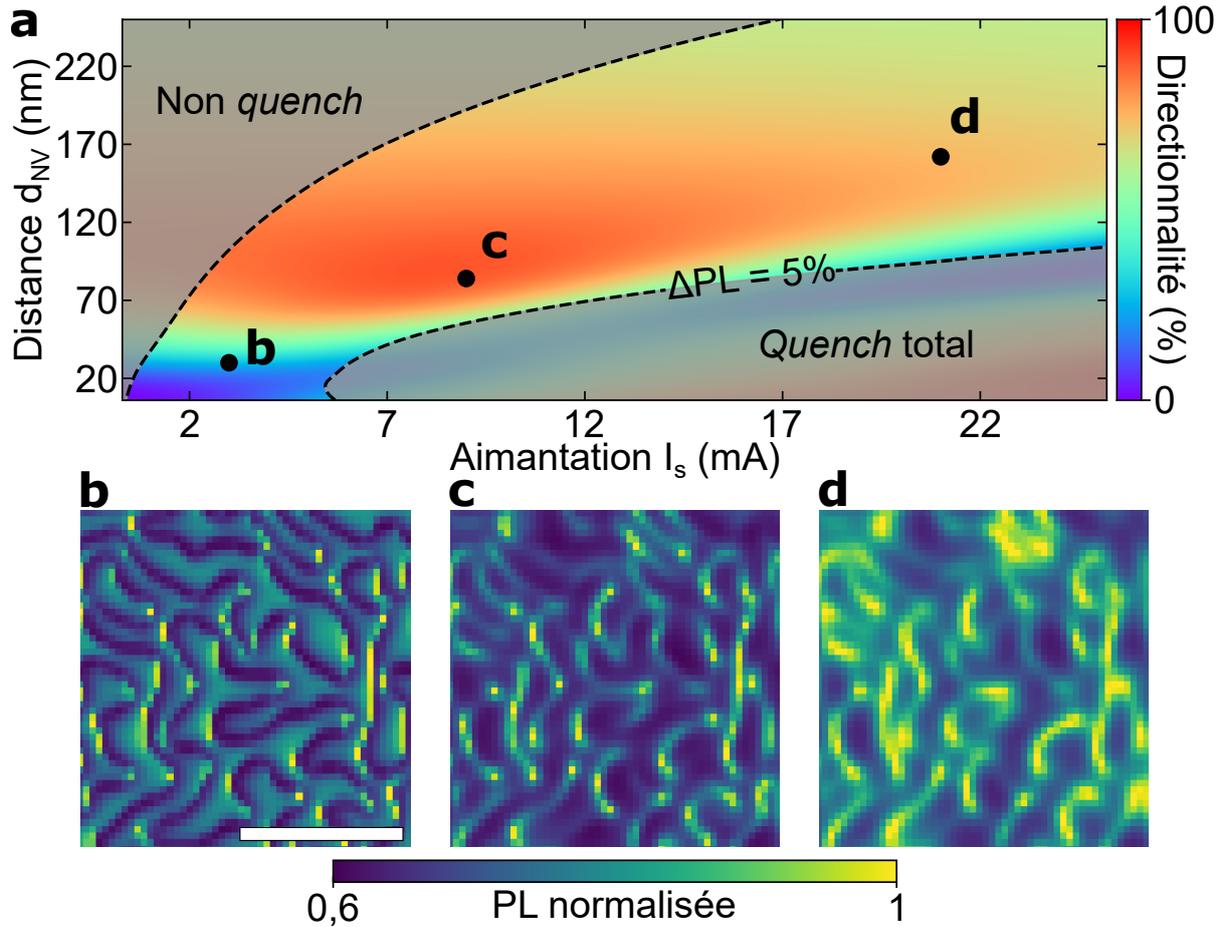


FIGURE 3.11 : Différents régimes de l'imagerie *quench*. (a) Représentation des différents régimes de l'imagerie *quench* en fonction de la hauteur de vol d_{NV} de la pointe en diamant utilisée et de l'aimantation I_s du matériau étudié. On répertorie sur cette figure les régimes de non *quench* et de *quench* total, avec lesquels il est difficile d'obtenir des informations sur la morphologie des textures magnétiques ($\Delta PL < 5\%$). Au contraire, les régimes de *quench* non directionnels (en bleu) et de *quench* directionnels (en jaune-orange) permettent d'observer la morphologie des structures magnétiques. (b-d) Simulations des cartographies de PL obtenues par imagerie *quench* pour les paramètres $I_s = 3,1$ mA et $d_{NV} = 30$ nm (figure b), $I_s = 9,2$ mA et $d_{NV} = 84$ nm (figure c), $I_s = 21$ mA et $d_{NV} = 157$ nm (figure d) (barre d'échelle = $1 \mu\text{m}$). Les parois de domaines apparaissent sous la forme de lignes noires dans le régime non directionnel (figure b) ou de lignes lumineuses orientées selon une direction préférentielle dans le régime directionnel (figure c et d).

3.5.5 Régimes de non *quench* et de *quench* total

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux deux régimes qui correspondent aux zones de faible contraste *quench* ($\Delta PL < 5\%$). La différence de niveau de PL entre les zones sombres et les zones brillantes de la carte de PL est trop faible, voire inexistante, pour pouvoir observer des structures magnétiques à l'aide de l'imagerie *quench*. C'est le cas, lorsque la hauteur de vol d_{NV} est trop haute (le centre NV ressent donc un champ magnétique faible, en raison de

la décroissance rapide de l'amplitude du champ dans l'espace) et/ou lorsque l'aimantation du matériau étudié I_s est faible (l'échantillon émet donc un faible champ magnétique). Dans cette configuration, le champ ressenti par le centre NV n'est pas assez important ($B_{NV,\perp} < 3$ mT environ) pour éteindre sa PL et l'imagerie *quench* ne permet donc pas d'obtenir des informations sur la structure magnétique. L'ensemble des configurations menant à cette situation correspond au **régime de "non quench"**, situé dans le coin supérieur gauche de la figure 3.11-a (d_{NV} élevé et/ou I_s faible).

À l'opposé, lorsque la distance d_{NV} est trop basse et/ou lorsque l'aimantation du matériau I_s est trop élevée, le centre NV va ressentir un champ magnétique très important ($B_{NV,\perp}$ largement supérieur à 10 mT) sur toute la zone étudiée. La PL du centre NV sera donc éteinte en permanence et aucune information ne pourra être extraite de l'imagerie *quench*. L'ensemble de ces configurations sont regroupées dans le **régime de "quench totale"** situé dans le coin inférieur droit de la figure 3.11-a (d_{NV} faible et/ou I_s élevée).

3.5.6 Régime *quench* non directionnel

Nous allons à présent présenter le régime ***quench* non directionnel** qui correspond à la zone bleutée de la figure 3.11-a. Cependant, une large partie de cette zone ne possède pas une variation de PL assez importante ($\Delta PL < 5\%$) pour être exploitable en imagerie *quench*. Uniquement la zone bleutée se trouvant dans le coin inférieur gauche de la figure 3.11-a, correspondant à $I_s < 6$ mA et $d_{NV} < 70$ nm environ, peut être étudiée par l'imagerie *quench* non directionnelle. Les études présentes dans la littérature jusqu'ici [47, 48, 50, 51, 108, 131, 136], ainsi que l'étude décrite dans ce manuscrit sur l'échantillon de GaMnAsP, ont été réalisées dans ce régime non directionnel (cf. figure 3.3). Elles ont en effet été effectuées sur des matériaux de faible aimantation (cf. tableau 3.1) et pour des hauteurs de vol de faibles valeurs, afin que le champ magnétique émis par ces matériaux puisse tout de même éteindre la PL du centre NV.

Dans ce régime, les paramètres (I_s , d_{NV}) permettent une observation claire de la morphologie des domaines magnétiques. On visualise en effet un niveau de PL élevé au niveau des domaines magnétiques ($B_{NV,\perp} < 3$ mT) et une extinction de la PL importante (de plus de 20%) au niveau des parois de domaines où le champ émis est plus important ($B_{NV,\perp} \geq 10$ mT environ). La simulation de la carte de PL attendue dans ce régime est représentée sur la figure 3.11-b. On retrouve l'allure des images *quench* expérimentales présentées sur la figure 3.3. Ce régime permet donc d'obtenir la morphologie complète des structures magnétiques, à l'échelle nanométrique et sans perturber ces dernières. Cependant, comme nous pouvons le voir grâce à la figure 3.11-a, il n'est limité qu'à une faible portion des configurations expérimentales et ne permet donc l'étude

que d'un nombre restreint de matériaux et de phénomènes magnétiques.

3.5.7 Régime *quench* directionnel

Nous allons donc à présent nous intéresser aux matériaux magnétiques d'aimantation plus importante ($I_s > 6$ mA) qui, comme nous l'avons évoqué précédemment (section 3.3.2), peuvent notamment présenter des intérêts pour l'étude des skyrmions magnétiques de faible dimension [59, 61, 110, 178]. Le champ magnétique émis par ces matériaux étant plus important que dans le régime précédent, il est nécessaire que la hauteur de vol soit plus haute afin de ne pas rentrer dans le régime *quench* total. Le régime correspondant à ces configurations est représenté en jaune-orangé sur la figure 3.11-a. Nous avons mis en évidence, lors de l'étude expérimentale de l'échantillon [Ir(1),Co(1),Pt(1)]₁₄, l'allure directionnelle des images *quench* obtenues dans ce régime (figures 3.11-b et c). C'est pourquoi nous avons intitulé ce régime le **régime *quench* directionnel**. Tout comme le régime *quench* non directionnel, il permet d'obtenir une information sur la morphologie des structures magnétiques étudiées. Cependant, en comparant les images *quench* simulées dans les deux régimes d'imagerie (figures 3.11-b et 3.11-c, d), nous pouvons voir que ce dernier apporte une information largement plus limitée en raison de la directionnalité des textures de PL.

De plus, il est également important de prendre en compte la perte de résolution spatiale de la MNVB avec des valeurs croissantes de la hauteur de vol d_{NV} . Les cartes de PL des figures 3.11-c et 3.11-d ont été obtenues dans le même régime d'imagerie non directionnelle mais pour des valeurs d_{NV} différentes. Nous pouvons constater que les parois de domaines sont davantage floutées sur la figure 3.11-d en raison de la perte de résolution spatiale.

3.5.8 Phénomène de *Quench* pour des centres NV orientés selon l'axe [111] du diamant

Avant de conclure cette section, il est intéressant d'étudier un cas particulier où le centre NV est situé dans un diamant orienté selon l'axe cristallographique [111]. Nous avons donc dans cette configuration $\theta_{NV} = 0^\circ$ (cf. section 1.2.1).

La directionnalité des images *quench* est due à un angle θ_{NV} non nul entre l'axe \mathbf{u}_{NV} et la direction de l'aimantation du matériau magnétique. Or, les expériences de magnétométrie NV présentes dans la littérature ou dans ce manuscrit de thèse sont toutes réalisées avec des pointes en diamant commercialisées [138, 139] (ou des nanodiamants) orientées selon l'axe cristallographique [100] du diamant, c'est-à-dire avec un angle $\theta_{NV} \simeq 54.7^\circ$ par rapport à l'axe z représenté

sur la figure 3.3-a (cf. section 1.2.1). Ces expériences présenteront donc toutes des images *quench* directionnelles si les conditions expérimentales (I_s , d_{NV}) mènent à ce régime d'imagerie.

Cependant, une récente étude a démontré la fabrication de pointes en diamant orientées selon l'axe [111] [109], bien que la commercialisation de ces pointes ne soit pour le moment pas encore rendue possible, en raison des difficultés expérimentales liées à leur fabrication [109]. L'imagerie *quench* réalisée avec une pointe en diamant d'orientation [111] ne présentera donc pas de directionnalité, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.12, qui a été simulée pour les mêmes paramètres (I_s , d_{NV}) que pour l'image *quench* directionnelle de la figure 3.11-c.

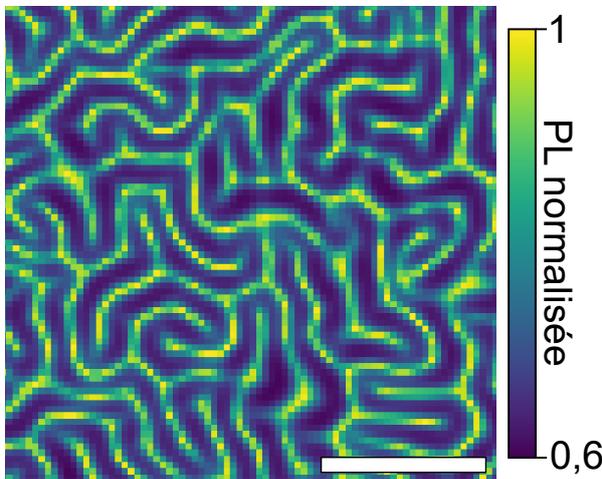


FIGURE 3.12 : Imagerie *quench* avec un centre NV orienté selon l'axe [111]. Carte de PL simulée pour un centre NV orienté selon l'axe cristallographique [111] du diamant ($\theta_{NV} = 0$), et pour des paramètres identiques à ceux de la figure 3.11-c, i.e. $I_s = 9.2$ mA et $d_{NV} = 84$ nm (barre d'échelle = $1 \mu\text{m}$). Nous observons sur cette image la totalité des parois de domaines, alors que de tels paramètres mènent à une image *quench* directionnelle difficilement interprétable pour des pointes en diamant avec un centre NV orienté selon l'axe [100] (cf. fig. 3.11-c).

L'utilisation d'une telle pointe permettrait donc d'observer directement la totalité de la morphologie des parois de domaines, même dans le régime *quench* directionnel. Cela représente un atout majeur en faveur de l'utilisation de pointes en diamant d'orientation [111]. Mais, il est tout de même important de noter que l'observation de la totalité des parois de domaines avec les pointes d'orientation [111] n'est possible que pour des matériaux d'aimantation hors plan, et donc lorsque la direction de l'aimantation est parallèle à l'axe \mathbf{u}_{NV} . L'étude des matériaux d'aimantation dans le plan [47, 50, 131] avec de telles pointes mènera toujours à des images *quench* directionnelles. De plus, de trop forts champs magnétiques vont élargir grandement les zones où la PL est éteinte, rendant complexe l'observation précise de la morphologie des parois de domaines. Ainsi, les pointes en diamant orientées selon l'axe cristallographique [111] présentent des atouts très intéressants pour l'imagerie *quench* des matériaux d'aimantation hors plan. Mais, en raison des limites que nous venons d'évoquer, et des difficultés expérimentales de fabrication des pointes [111], l'imagerie *quench* directionnelle reste un problème actuel qui concerne les études par MNVB des matériaux magnétiques de forte aimantation.

3.5.9 Conclusion

Nous avons donc mis en évidence dans cette section quatre régimes basés sur la collection de la PL émise par le centre NV en fonction des paramètres (I_s , d_{NV}). L'imagerie *quench* ne peut pas être utilisée dans les configurations expérimentales correspondant aux régimes de *quench* total et de non *quench*. Les régimes de *quench* directionnels et non directionnels permettent en revanche d'obtenir des informations sur la morphologie des structures magnétiques étudiées. Ces quatre régimes sont regroupés visuellement sur l'image présentée sur la figure 3.11-a. Ainsi, cette image peut à présent être utilisée comme un guide pour la réalisation d'expériences d'imagerie *quench*. En fonction de l'aimantation du matériau magnétique que nous souhaitons étudier, nous pouvons déduire, grâce à cette image, la distance d_{NV} nécessaire pour cette étude ainsi que la nature de l'image *quench* attendue.

Cependant, l'exploitation des images *quench* directionnelles, obtenues lors de l'étude des matériaux magnétiques de forte aimantation ($I_s > 6$ mA), n'est pas aussi directe et informative que pour les images *quench* non directionnelles. Ces images directionnelles sont difficiles à interpréter. Il s'agit d'une importante limitation actuelle de l'imagerie *quench*, car cette technique semble n'être limitée qu'à l'étude de matériaux de faible aimantation ($I_s < 6$ mA), et donc qu'à l'étude de certains phénomènes magnétiques. C'est pourquoi, nous allons présenter dans la section suivante un protocole de reconstruction que nous avons mis en place et qui nous a permis de récupérer une information quasi-totale sur la morphologie des structures magnétiques étudiées, même dans le régime *quench* directionnel.

3.6 Processus de reconstruction de la morphologie des domaines magnétiques

3.6.1 Image *quench* après la rotation de φ_{NV}

Afin de récupérer l'information sur la morphologie des structures magnétiques imagées, même dans le régime *quench* directionnel, nous avons voulu exploiter à bon escient la directionnalité des cartes de PL obtenues dans ce régime. Pour ce faire, nous avons tourné manuellement l'échantillon $[\text{Ir}(1),\text{Co}(1),\text{Pt}(1)]_{14}$ de 90° avant de le fixer à nouveau sur la tour des capteurs piézoélectriques du dispositif de MNVB. Cette rotation revient à modifier l'angle φ_{NV} de 90° , étant donné que le champ mesuré par le centre NV correspond au champ projeté sur son axe \mathbf{u}_{NV} (cf. figure 3.3-a). Tourner la direction du champ (via la rotation de l'échantillon) ou de l'axe \mathbf{u}_{NV} revient donc au même. Grâce à la marque réalisée sur la surface de l'échantillon (figure 3.4), nous nous sommes placés de nouveau sur la même zone que lors de l'image *quench*

3. IMAGERIE DES MATÉRIAUX À FORTE AIMANTATION PAR MICROSCOPIE NV À BALAYAGE

précédente, obtenue pour l'angle φ_{NV} (cf. figure 3.5-b). Une vue agrandie de cette image, sur une zone d'environ $2 \mu\text{m}^2$, est rappelée sur la figure 3.13-a. Nous avons donc réalisé de nouveau une cartographie de la PL du centre NV, mais cette fois-ci sous l'angle $\varphi'_{\text{NV}} = \varphi_{\text{NV}} + 90^\circ$. Cette image *quench*, présentée sur la figure 3.13-b, a été obtenue dans exactement les mêmes conditions expérimentales que l'image *quench* précédente réalisée sous l'angle φ_{NV} , c'est-à-dire avec une taille de pixel de 25 nm et un temps d'acquisition de la PL émise par le centre NV de 100 ms pour chaque pixel.

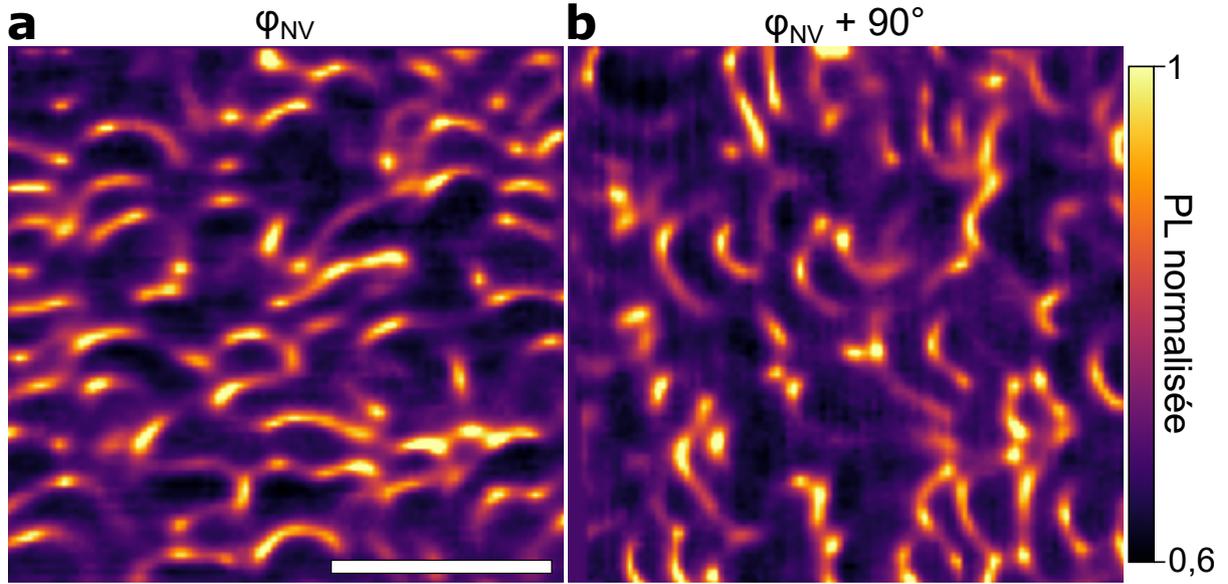


FIGURE 3.13 : Imagerie *quench* sur l'échantillon $[\text{Ir,Co,Pt}]_{14}$ avant et après la rotation de φ_{NV} de 90° . (a) Carte de PL que nous avons obtenue expérimentalement sous l'angle φ_{NV} et pour $d_{\text{NV}} = 77 \text{ nm}$ (barre d'échelle = $1 \mu\text{m}$). Il s'agit d'une vue agrandie de la carte de PL présentée précédemment sur la figure 3.5-b. (b) Carte de PL que nous avons obtenue expérimentalement dans les mêmes conditions sur la même zone et pour l'angle $\varphi'_{\text{NV}} = \varphi_{\text{NV}} + 90^\circ$, i.e. après la rotation manuelle de l'échantillon.

Comme sur l'image *quench* précédente obtenue pour φ_{NV} , nous observons seulement une partie des parois de domaines indiquées par des traits lumineux directionnels. Cependant, nous pouvons remarquer que la direction des motifs de PL n'est pas la même pour les images *quench* réalisées avant et après la rotation de l'échantillon. En effet, l'angle φ_{NV} ayant tourné de 90° , la projection du champ magnétique sur l'axe \mathbf{u}_{NV} est différente. Sur l'image *quench* obtenue pour φ_{NV} , nous pouvons davantage observer les parties horizontales des parois de domaines (figure 3.13-a). Tandis que sur l'image *quench* obtenue pour $\varphi_{\text{NV}} + 90^\circ$, nous observons plutôt les parties verticales des parois de domaines (figure 3.13-b). Ainsi, cette nouvelle image *quench*, obtenue pour l'angle $\varphi'_{\text{NV}} = \varphi_{\text{NV}} + 90^\circ$, présente de nouvelles informations sur la morphologie des parois de domaines. Ces informations sont complémentaires à celles apportées par l'image

initiale obtenue pour l'angle φ_{NV} .

3.6.2 Reconstruction expérimentale à deux angles

Nous avons ensuite voulu combiner ces deux images *quench* afin de tirer profit de leur complémentarité. Un algorithme numérique d'alignement (algorithme ECC pour *enhanced correlation coefficient*) [183] nous a permis de superposer ces deux images en maximisant la valeur des coefficients de corrélation entre ces dernières, c'est-à-dire en maximisant les similitudes entre elles. Cet algorithme identifie ainsi sur les deux images *quench* les motifs de PL qui correspondent aux mêmes parois de domaines, grâce au recouvrement et à la continuité de ces motifs entre les deux cartes de PL. Nous pouvons alors superposer ces images en alignant parfaitement entre eux les motifs de PL associés aux mêmes parois de domaine. Une simple superposition des images *quench* obtenues sous différents angles φ_{NV} , sans l'utilisation de cet algorithme d'alignement, ne permettrait pas de superposer les motifs de PL correspondant aux mêmes parois de domaines, en raison du décalage existant entre ces motifs et le centre des parois, notamment dû à l'angle θ_{NV} non nul [164].

La figure 3.14-b représente l'image *quench* combinée issue de la superposition des deux images *quench*, mesurées expérimentalement pour les angles φ_{NV} et $\varphi'_{NV} = \varphi_{NV} + 90^\circ$, et en utilisant l'algorithme d'alignement que nous venons de présenter. Cette image permet de combiner ensemble les informations complémentaires apportées par chacune des images obtenues pour un seul angle φ_{NV} . Ainsi, nous observons sur la figure 3.14-b une proportion des domaines magnétiques plus importante que pour les images *quench* obtenues sous un seul angle (figure 3.14-a). Nous avons donc reconstruit la morphologie des parois de domaines, dont une partie de l'information était inaccessible en raison de la directionnalité des images *quench*. La morphologie capturée suite à cette reconstruction se rapproche de la morphologie complète, telle que nous pouvons l'observer dans le régime *quench* non-directionnel (figures 3.3 et 3.11-b) ou grâce à l'imagerie MFM (figure 3.14-c). Nous illustrons cette reconstruction expérimentale de la morphologie des parois de domaines sur la figure 3.14-c.

Nous avons donc démontré expérimentalement que la superposition de deux images *quench*, réalisées dans le mode directionnel et sous deux angles φ_{NV} différents de 90° , permet de retrouver des informations sur la morphologie des parois des domaines magnétiques, et ce malgré la directionnalité des motifs de PL. Cependant, comme nous pouvons le voir sur la carte MFM de la figure 3.14-c, qui a été obtenue sur la même zone de l'échantillon [Ir,Co,Pt]₁₄, nous n'avons pas retrouvé la totalité de la morphologie des parois de domaines (représentées en rouge sur la carte MFM). Certaines parois restent encore indiscernables malgré notre reconstruction. Nous

allons donc voir, dans la section suivante, comment nous avons optimisé ce protocole de reconstruction afin de retrouver la totalité de la morphologie des structures magnétiques.

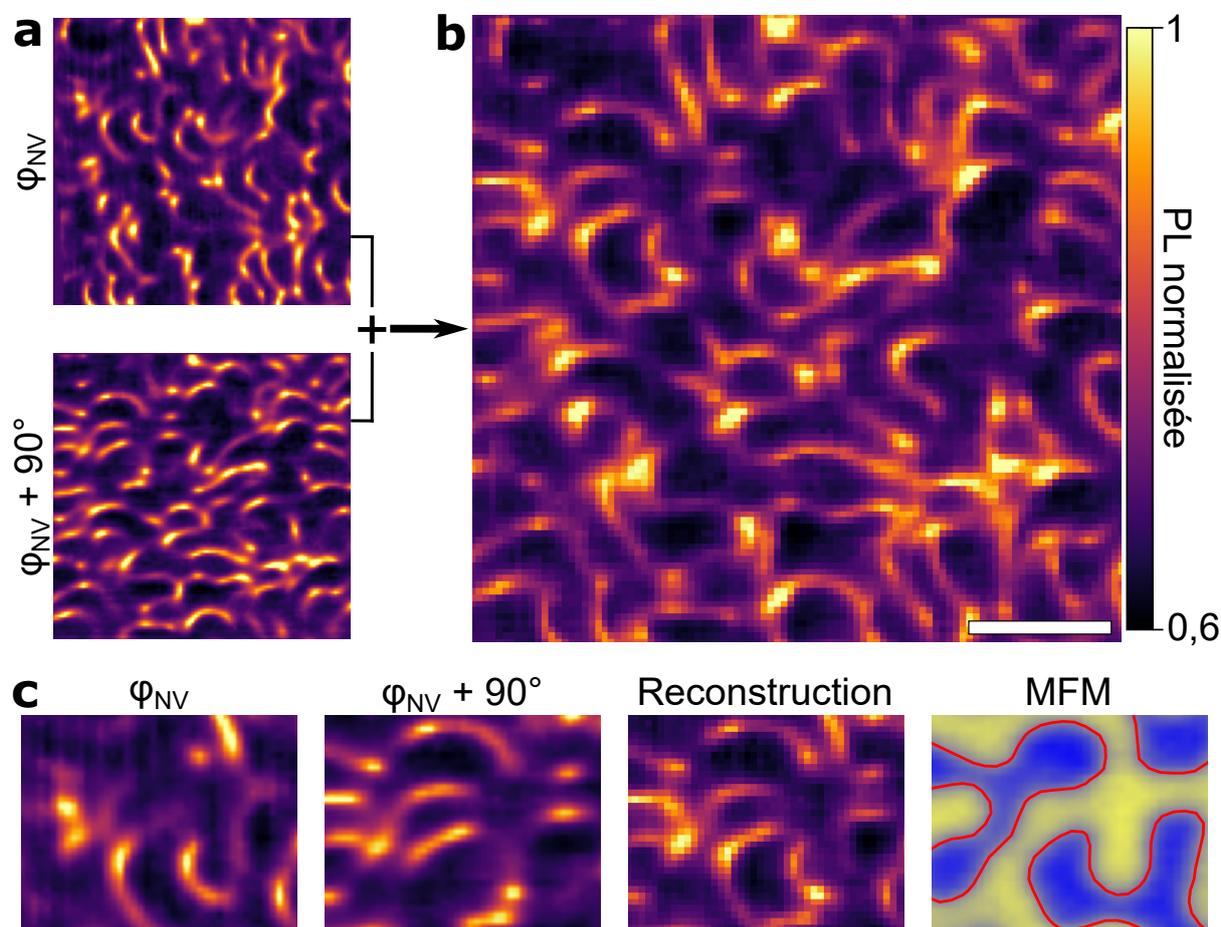


FIGURE 3.14 : Reconstruction expérimentale de la morphologie des parois à deux angles. (a) Cartes de PL mesurées pour les angles φ_{NV} et $\varphi'_{NV} = \varphi_{NV} + 90^\circ$ sur la même zone de l'échantillon $[\text{Ir},\text{Co},\text{Pt}]_{14}$. (b) Carte de PL issue de la combinaison des deux images *quench* précédentes obtenues expérimentalement (Barre d'échelle = 500 nm). (c) Vue agrandie de la même zone de l'échantillon $[\text{Ir},\text{Co},\text{Pt}]_{14}$ issue des images expérimentales suivantes : carte *quench* obtenue pour φ_{NV} , carte *quench* obtenue pour $\varphi_{NV} + 90^\circ$, carte *quench* issue de la combinaison des deux images précédentes, carte MFM où les parois de domaines sont surlignées en rouge.

3.6.3 Optimisation du processus de reconstruction

Afin d'optimiser cette reconstruction, nous avons simulé différentes images *quench* sur la même zone de l'échantillon mais pour plusieurs angles φ_{NV} . L'objectif est de maximiser la complémentarité des différentes images *quench* obtenues indépendamment avant de les combiner ensemble. L'image représentée sur la figure 3.15-b a été obtenue en superposant quatre images *quench*, obtenues par simulation numérique pour les angles φ_{NV} , $\varphi_{NV} + 60^\circ$, $\varphi_{NV} + 120^\circ$ et

$\varphi_{\text{NV}} + 180^\circ$. Toutes les facettes des parois de domaines peuvent alors être observées sur la figure 3.15-b. Nous avons ainsi démontré avec cette figure que la combinaison de quatre images *quench* obtenues sous des angles φ_{NV} complémentaires, compris entre 0 et 180° , permet de retrouver la quasi-totalité de la morphologie des structures magnétiques.

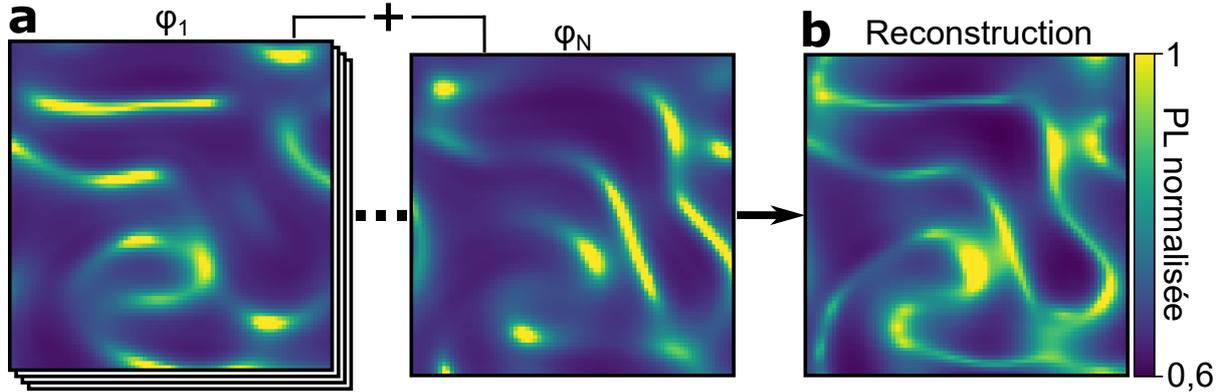


FIGURE 3.15 : Reconstruction de la morphologie des parois à N angles. (a) Simulation des cartes de PL du centre NV obtenues au-dessus de l'échantillon $[\text{Ir,Co,Pt}]_{14}$, pour $d_{\text{NV}} = 77$ nm et $I_s = 12,3$ mA et sous les angles φ_1 et φ_N . Sur ces images $\varphi_1 = 0^\circ$ et $\varphi_N = 180^\circ$. (b) Simulation de la carte de PL du centre NV obtenue dans les mêmes conditions et suite à la combinaison de N images *quench*. Sur cette image N = 4.

La figure 3.16 compare la morphologie des parois magnétiques de l'image *quench* directionnelle mesurée expérimentalement pour un unique angle φ_{NV} (figure 3.16-a) avec la morphologie obtenue suite à la superposition d'images mesurées pour deux ou quatre angles différents et complémentaires. La superposition expérimentale de deux angles complémentaires (figure 3.16-b) nous permet de distinguer les contours dessinés par les parois de domaines, mais certaines zones de jonction restent encore indiscernables et peuvent mener à une mauvaise interprétation de la morphologie des parois. La superposition de quatre angles complémentaires (figure 3.16-c) nous permet de retrouver l'allure complète des parois de domaines.

Ainsi, nous avons mis en place dans cette section un protocole, que nous avons intitulé protocole de reconstruction multi-angles, constitué de deux étapes :

- Acquisition expérimentale d'images *quench* sur exactement la même zone de l'échantillon étudié, mais pour différents angles φ_{NV} complémentaires.
- Superposition numérique de ces images *quench* grâce à un algorithme d'alignement.

Nous avons démontré expérimentalement l'intérêt de ce protocole de reconstruction, en combinant deux images *quench* obtenues pour deux angles φ_{NV} et $\varphi_{\text{NV}} + 90^\circ$ (figure 3.16-b), ce qui nous a permis de retrouver la morphologie des structures magnétiques étudiées. Puis, nous

l'avons optimisé grâce à la combinaison de quatre images *quench* obtenues sous quatre angles φ_{NV} complémentaires (figure 3.16-c). Nous avons ainsi retrouvé la quasi-totalité de la morphologie des parois de domaines, même dans le régime *quench* directionnel qui s'applique pour de nombreuses conditions expérimentales comme nous l'avons vu avec la figure 3.11-a.

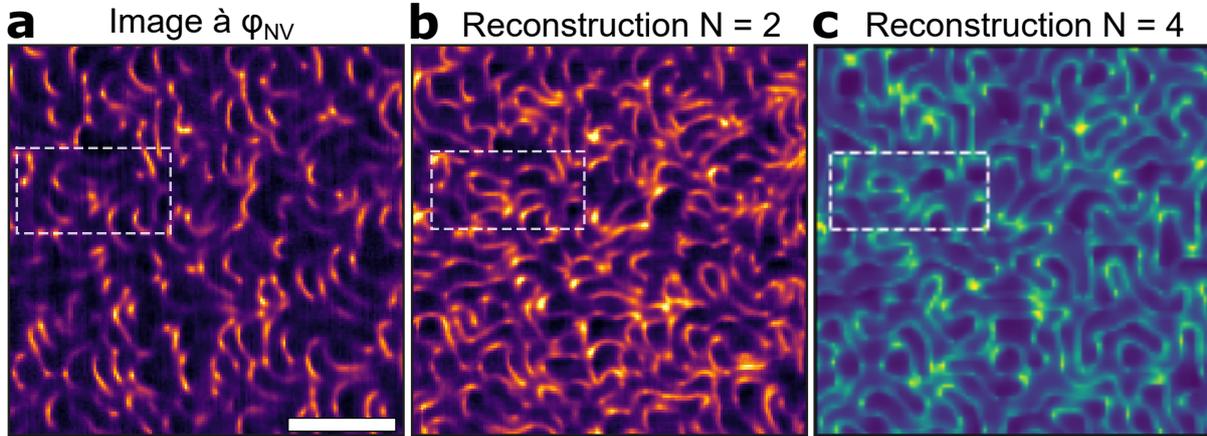


FIGURE 3.16 : Comparaison des différentes images *quench* obtenues grâce au protocole de reconstruction. (a) Carte de PL obtenue expérimentalement sous l'angle φ_{NV} (barre d'échelle = 1 μm). (b) Carte de PL obtenue suite à la superposition de $N = 2$ images *quench* obtenues expérimentalement pour les angles φ_{NV} et $\varphi_{\text{NV}} + 90^\circ$. (c) Simulation de la carte de PL obtenue suite à la superposition de $N = 4$ images *quench* obtenues pour quatre angles φ_{NV} compris entre 0 et 180° . La partie encadrée en blanc sur ces trois figures correspond à la même zone de l'échantillon $[\text{Ir}/\text{Co}/\text{Pt}]_{14}$.

3.7 Conclusion et perspectives

Ce chapitre a donc permis d'introduire et de mieux comprendre le mode d'imagerie *quench* de la microscopie NV à balayage. Ce mode d'imagerie est basé sur l'extinction de la PL du centre NV par de forts champs magnétiques hors axes supérieurs à quelques mT. Un champ $B_{\text{NV},\perp}$ supérieur à environ 3 mT permet déjà d'observer une chute de la PL de quelques pour cent. Cette décroissance de PL est accompagnée d'une chute du contraste des spectres ODMR, rendant inexploitable l'imagerie NV quantitative basée sur l'acquisition de spectres ODMR. Pour cette raison, l'imagerie *quench* est très prometteuse car elle constitue une alternative qualitative à l'imagerie ODMR, tout en permettant de continuer à tirer profit des avantages de la magnéto-métrie NV – à savoir la résolution nanométrique, la haute sensibilité magnétique et la polyvalence de cette technique – même dans un environnement de forts champs magnétiques.

Plusieurs études présentes dans la littérature ont su exploiter l'imagerie *quench*, via l'acquisition de cartographies de PL où les parois de domaines sont identifiées par la chute de la PL due au fort champ magnétique généré au niveau de ces parois. Cependant, ces études

ne restaient pour le moment limitées qu'à des matériaux magnétiques de faible aimantation ($I_s < 3$ mA). Nous nous sommes donc intéressés ici à un échantillon magnétique multicouches $[\text{Ir}(1), \text{Co}(1), \text{Pt}(1)]_{14}$ de grande aimantation ($I_s = 12,3$ mA). Lors de l'étude expérimentale de ce matériau, nous avons mis en évidence une nouvelle allure de carte de PL obtenue par l'imagerie *quench*, qui jusqu'ici n'avait jamais été reportée dans la littérature. Nous avons observé des motifs de PL directionnels, dont la direction dépend de l'orientation de l'axe \mathbf{u}_{NV} du centre NV.

La découverte expérimentale de ce nouveau régime d'imagerie *quench* directionnel a motivé l'étude que nous avons menée pour caractériser le phénomène d'extinction de la PL en fonction des paramètres de l'expérience : à savoir en fonction des propriétés de la sonde NV utilisée (la hauteur de vol d_{NV}) et en fonction des propriétés du matériau magnétique étudié (l'aimantation surfacique I_s). Cette étude a permis de questionner les limites de l'imagerie *quench* et de définir un cadre pour ce mode d'imagerie, qui n'était pas encore clairement déterminé dans la littérature. Pour ce faire, nous avons mis en place un modèle, basé sur les propriétés photodynamiques du centre NV et sur des calculs micromagnétiques, afin de simuler les cartes de PL obtenues en imagerie *quench* à partir de la carte d'aimantation mesurée expérimentalement sur notre échantillon grâce à la technique de MFM. Nous avons ainsi pu mettre en évidence différents régimes de l'imagerie *quench* : les régimes de non *quench*, de *quench* total, de *quench* non directionnel et de *quench* directionnel. Les très bonnes correspondances entre les cartes de PL que nous avons obtenues expérimentalement et celles obtenues par simulation numérique, pour des conditions similaires, nous permettent de valider notre modèle numérique. Le régime *quench* non directionnel, présenté dans la littérature et que nous avons retrouvé lors de l'étude du GaMnAsP, permet d'observer la morphologie des structures magnétiques. Mais les images obtenues dans le régime *quench* directionnel restent plus difficiles à interpréter.

De plus, cette étude nous a permis de mettre en évidence l'absence de directionnalité sur les images *quench* obtenues avec un centre NV contenu dans une pointe en diamant d'orientation $[111]$ ($\theta_{\text{NV}} = 0^\circ$), pour les matériaux magnétiques d'aimantation hors plan. Les résultats présentés dans ce chapitre permettent donc de confirmer l'important intérêt expérimental pour la MNVB que présente l'utilisation de pointes en diamant orientées selon l'axe $[111]$. Dans ce contexte, les premières preuves de principe de fabrication de ces pointes d'orientation $[111]$ sont extrêmement encourageantes, même s'il reste encore des défis techniques avant d'atteindre la commercialisation de ces pointes.

Enfin, nous avons développé un protocole de reconstruction multi-angles qui nous a permis de retrouver la quasi-totalité de la morphologie des parois de domaines, même dans le régime *quench* directionnel. Ce protocole est basé sur la superposition, réalisée à l'aide d'un algorithme

3. IMAGERIE DES MATÉRIAUX À FORTE AIMANTATION PAR MICROSCOPIE NV À BALAYAGE

d'alignement, d'images *quench* obtenues pour différentes orientations du centre NV complémentaires. Nous avons validé expérimentalement ce protocole sur l'échantillon $[\text{Ir}(1),\text{Co}(1),\text{Pt}(1)]_{14}$ grâce à la superposition de cartes de PL mesurées pour deux orientations φ_{NV} séparées de 90° . Nous avons également montré qu'il était possible de retrouver la quasi-totalité de la morphologie des structures magnétiques, en combinant au moins quatre images *quench* obtenues pour quatre orientations φ_{NV} complémentaires.

Ainsi, les études et le protocole de reconstruction présentés dans ce chapitre permettent d'étendre la gamme des matériaux et des phénomènes magnétiques pouvant être étudiés par la magnéto-métrie NV en rendant exploitable l'imagerie *quench* même dans le régime de forts champs magnétiques. Ces résultats pourraient servir de guide à de futures expériences de microscopie NV à balayage, en particulier pour l'étude des matériaux magnétiques multicouches de forte aimantation.

Magnétométrie NV à haute pression

Sommaire

4.1	Introduction	118
4.2	Développement expérimental de la magnétométrie NV à haute pression	123
4.2.1	Cellule à enclumes de diamant	123
4.2.2	Ingénierie des centres NV dans les enclumes de diamant	124
4.2.3	Microscopie confocale dans les cellules à enclumes de diamant	126
4.2.4	Évolution du spectre ODMR avec la pression	127
4.2.5	Enjeux principaux à explorer	130
4.3	Spectroscopie du centre NV à haute pression	133
4.3.1	Protocole et enjeux de ces expériences	133
4.3.2	Description théorique via le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$	135
4.3.3	État de l'art de la spectroscopie du centre NV en pression	139
4.3.4	Étude expérimentale pour des centres NV implantés	141
4.3.5	Comparaison des différents résultats	145
4.3.6	Levée de dégénérescence du niveau 3E : effet Jahn-Teller	147
4.3.7	Conclusion	149
4.4	Spectroscopie des centres SiV et GeV en fonction de la pression	150
4.4.1	Propriétés des centres SiV et GeV	150
4.4.2	Nanodiamants dopés en centres SiV et GeV	153
4.4.3	Résultats expérimentaux	155
4.4.4	Modélisation par calculs <i>ab initio</i>	159
4.5	Conclusion et perspectives	161

4.1 Introduction

Nous allons aborder dans ce chapitre l'association de la magnétométrie NV avec la physique des hautes pressions. Nous avons déjà exploré dans les chapitres précédents différentes applications de la magnétométrie NV qui ont permis de mettre en évidence la résolution nanométrique, la très bonne sensibilité magnétique et l'aspect non perturbatif qu'apporte cette technique d'imagerie. La pression est quant à elle un outil unique pour générer de nouvelles propriétés physiques des matériaux et atteindre ainsi des états remarquables de la matière. Un des principaux enjeux actuels de la physique à haute pression est l'apparition de supraconductivité à très haute température, proche de la température ambiante, et qui a été prédite théoriquement pour de nombreux hydrures métalliques [63]. De récentes expériences de transport électrique ont permis de détecter un comportement supraconducteur à une température critique T_c (température en dessous de laquelle un matériau présente un comportement supraconducteur) de 203 K à 150 GPa pour l'hydrure métallique H_3S [68] en 2015, puis de 260 K à 200 GPa pour le matériau LaH_{10} en 2019 [66, 67]. Le record actuel de température critique a été publié très récemment, en octobre 2020. Il a été obtenu sur un hydrure de soufre carboné C-S-H à la pression de 267 GPa et pour une température de 288 K, soit 15 degrés Celsius [64]. Cependant, moins d'une semaine plus tard, un article théorique [65] mettait en cause cette publication en raison de la technique expérimentale de transport électrique, utilisée pour fournir la preuve de supraconductivité dans ces conditions extrêmes de pression. En effet, l'observation de la variation soudaine de résistance mesurée à travers l'hydrure en fonction de la température, qui a servi à démontrer la supraconductivité de ce matériau, serait plutôt due à la disparition de chemins métalliques conducteurs entre les électrodes de la technique de mesure, et ne serait donc pas due au comportement supraconducteur du matériau étudié. Ce phénomène pourrait même remettre en question les récentes preuves de supraconductivité, toutes obtenues à des pressions extrêmes de plus de 150 GPa grâce à une mesure similaire de transport électrique [64, 66–68].

Même sans aller à de telles pressions, il existe également de nombreux enjeux scientifiques sur des matériaux magnétiques à des pressions inférieures à la centaine de GPa. Par exemple, plusieurs groupes de recherche se sont récemment intéressés à la synthèse et à la caractérisation d'hydrures supraconducteurs à des pressions inférieures à 100 GPa, tel que l'hydrure d'uranium UH_7 [184] (30 GPa) ou l'hydrure de cérium CeH_9 [185] (80 - 100 GPa). La supraconductivité des cuprates – des matériaux constitués de couches d'oxydes du cuivre CuO_2 et d'oxydes de terres rares – est également largement étudiée dans cette gamme de pression, en raison de l'évolution remarquable de la T_c de ces matériaux avec la pression [70]. Il a été démontré expérimentalement que cette température évolue avec la pression de façon parabolique, et présente un maximum de T_c pour quelques dizaines de GPa avant de diminuer de nouveau, comme cela

est le cas par exemple pour le cuprate Hg1223 qui présente un maximum de T_c à 150 K et 22 GPa [186–188]. Une ré-augmentation de la valeur de T_c , avec des pressions inférieures à 50 GPa, a même été observée expérimentalement sur le cuprate Bi2223 [69]. Elle pourrait être due à l’effet de la pression sur la configuration électronique du matériau qui permettrait aux couches internes de CuO_2 d’atteindre leur phase supraconductrice grâce à la formation de paires de Cooper. Cette ré-augmentation de la T_c observée expérimentalement justifie ainsi l’étude minutieuse de l’évolution du comportement supraconducteur des cuprates, dans le but d’obtenir une température T_c la plus grande possible pour une pression quant à elle la plus faible possible.

Les articles de ces dernières années illustrent donc les importants enjeux scientifiques et applicatifs [189] liés à la détection et la caractérisation des comportements supraconducteurs à haute température et à haute pression, de quelques dizaines de GPa jusqu’à des pressions supérieures à la centaine de GPa.

Les expériences de magnétométrie à haute pression nécessitent deux éléments distincts : un dispositif permettant d’atteindre expérimentalement des pressions de plusieurs centaines de GPa, mais aussi un outil de mesure pour l’étude quantitative des propriétés magnétiques sous pression. La cellule à enclumes de diamant, inventée en 1959 par C. E. Weir *et al.* [190], s’est révélée être l’outil adapté pour atteindre de manière contrôlée des pressions statiques allant de quelques GPa jusqu’à des valeurs très élevées, pouvant être supérieures à 350 GPa, c’est-à-dire supérieures à la pression présente au centre de la Terre. Une cellule à enclumes de diamant, que nous désignerons dans la suite par l’acronyme CED, est représentée sur la figure 4.1-a. Nous reviendrons plus en détail sur les constituants de ce dispositif dans la section suivante.

L’utilisation d’une CED impose des contraintes sur les techniques de caractérisations électriques et magnétiques des échantillons [191]. Par exemple, les détections de supraconductivité indiquées ci-dessus ont été effectuées via une mesure de résistance électrique lors du passage d’un courant dans un système à quatre pointes [64, 66–68]. Une telle mesure nécessite de placer des électrodes au contact de l’échantillon, et donc à l’intérieur de la CED. Or, la montée en pression va exercer un effort très important sur ces électrodes, qui vont se déformer, peuvent se briser, ou engendrer des faux contacts, rendant ces mesures de résistance instables et surtout peu reproductibles. Des mesures de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (XMCD pour *X-Ray magnetic circular dichroism*) peuvent également être mises en œuvres [192, 193]. La spectroscopie Mössbauer, basée sur l’absorption de rayons gamma par les noyaux atomiques, a quant à elle permis de réaliser des études de magnétométrie à haute pression. Mais ce mode d’imagerie ne fonctionne qu’avec certains éléments chimiques [194], ce qui restreint l’utilisation

de cette technique¹. Elle a tout de même permis d'étudier les propriétés magnétiques du fer jusqu'à des pressions de 300 GPa [195, 196] et a été utilisée pour observer de façon indirecte l'effet Meissner autour d'un échantillon d'hydrure H_3S dans son état supraconducteur [197]. Cependant, les mesures de dichroïsme circulaire en rayons X et de spectroscopie Mössbauer ne peuvent être réalisées qu'uniquement sur des lignes synchrotron dédiées et leur interprétation reste délicate [198]. La magnétométrie SQUID a également été adaptée aux mesures magnétiques dans les CED [199], mais elle nécessite l'utilisation de cellules spécifiques qui présentent plusieurs biais possibles et une limite pratique en pression autour de 40 à 50 GPa.

Ainsi, si les CED permettent d'atteindre facilement des pressions de plusieurs centaines de GPa, la difficulté des expériences de magnétométrie à haute pression réside actuellement dans l'outil de mesure magnétique. Par ailleurs, la sensibilité de ces techniques est directement donnée par la dimension de l'échantillon. Or, plus la pression dans la CED sera élevée, plus le volume de l'échantillon doit être réduit jusqu'à atteindre des dimensions micrométriques, en raison du rapport élevé de surfaces entre les deux faces de l'enclume de diamant. Ce sont ces limitations expérimentales sur l'outil de mesure magnétique qui ont motivé notre groupe à adapter la technique de magnétométrie NV à la physique des hautes pressions grâce à la réalisation de deux preuves de principe. Tout d'abord, M. Lesik *et al.* ont mis en application un dispositif de magnétométrie NV à haute pression pour détecter la supraconductivité du matériau MgB_2 à basse température, entre 20 et 35 K, et à une pression de 7 GPa [119]. Nous avons également appliqué la magnétométrie NV à l'étude de la transition magnétique du fer, couplée à la transition entre ses deux phases cristallines Fe- α et Fe- ϵ , à des pressions de 15 à 30 GPa [117]. Nous avons pour ce faire conjugué l'imagerie magnétique NV, réalisée par microscopie optique, à la diffraction des rayons X qui permet d'identifier la structure du réseau cristallin du fer. Cette double expérience a été réalisée sur la ligne PSICHÉ du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France). Cependant, comme nous allons le voir dans ce chapitre, notre dispositif de magnétométrie NV dans une CED présente lui aussi des limitations qui nous empêchent pour le moment de l'appliquer à des pressions plus importantes, proches de la centaine de GPa. C'est dans le but de comprendre, de caractériser et de remédier à ces limitations que j'ai réalisé les expériences de magnétométrie NV à haute pression présentées dans ce chapitre.

Ce chapitre est donc consacré au développement des expériences de magnétométrie NV dans les cellules à enclumes de diamant. Dans la section 4.2, je présenterai ce dispositif expérimental – qui nous a permis d'obtenir des premiers résultats à des pressions de quelques dizaines GPa [117, 119] – ainsi que ses limitations actuelles. Dans la section suivante 4.3, j'exposerai

1. L'absorption des photons gamma par le noyau de l'élément chimique étudié ne peut se faire que si les photons gamma incidents sont émis à la bonne énergie lors de la désintégration d'un autre élément. Ceci limite donc le choix des éléments chimiques pouvant être étudiés par cette technique.

l'étude de la structure d'énergie du centre NV avec la pression, afin de comprendre son comportement physique et d'identifier d'éventuelles limitations intrinsèques quant à son utilisation à des pressions de plus en plus élevées. Enfin, dans la dernière section 4.4, je présenterai une étude que j'ai menée sur le comportement optique à haute pression d'autres centres colorés : les centres SiV et GeV. L'étude de l'effet de la pression sur leur structure d'énergie se révèle également être particulièrement intéressante pour ces centres colorés, notamment afin d'écarteler les sous-niveaux d'énergie de ces structures dans le but d'éviter les transitions incohérentes dues aux phonons qui ont lieu entre ces sous-niveaux. Ceci permettrait de conserver ces centres colorés dans des états noirs obtenus par piégeage cohérent de population, avec cette fois-ci de potentielles applications pour l'information quantique.

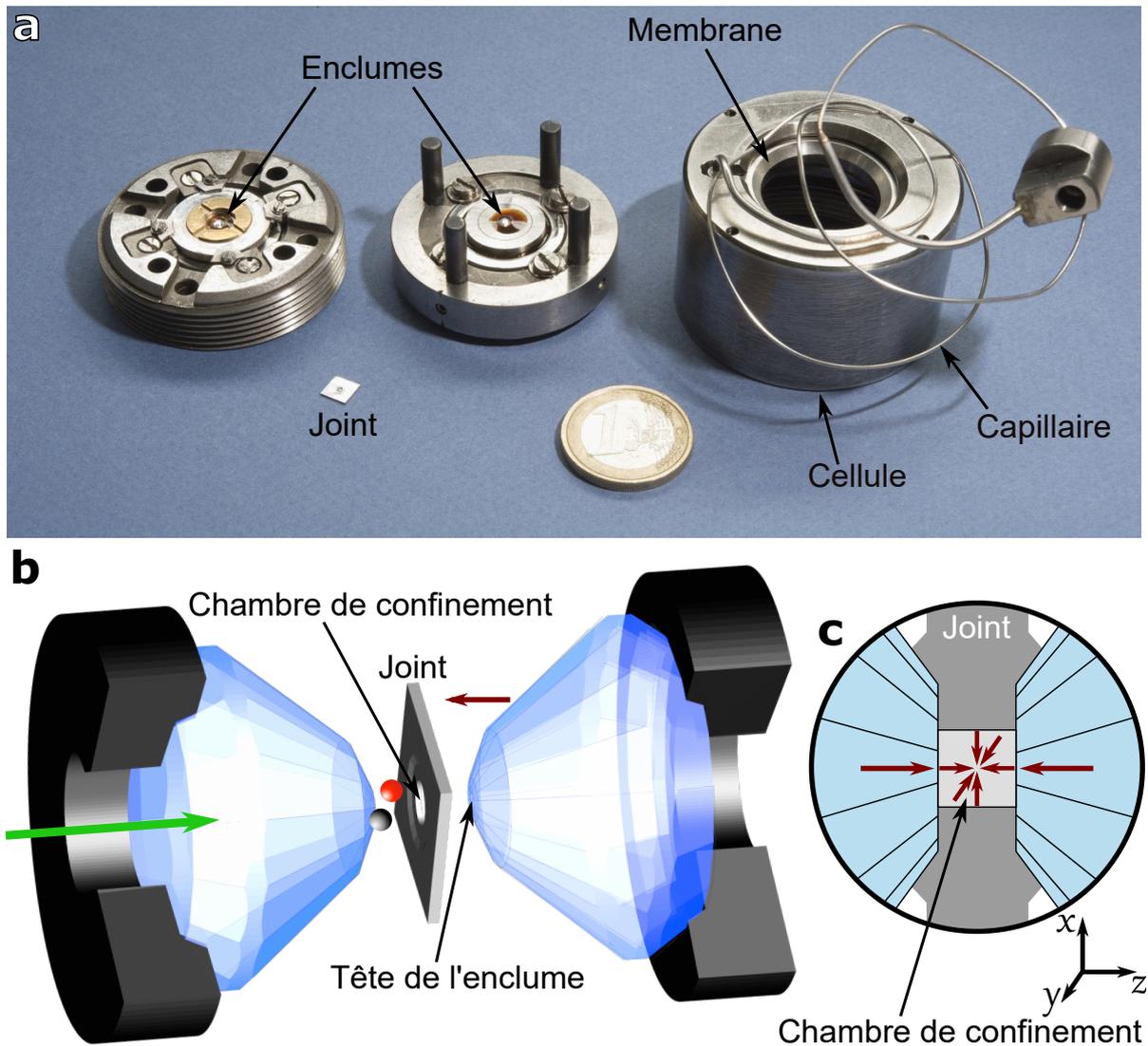


FIGURE 4.1 : Cellule à enclumes de diamant (CED). (a) Photographie des différents éléments composant une CED. On distingue les deux supports des enclumes de diamant placés en regard l'une de l'autre. Un joint métallique est positionné entre les deux enclumes, assurant le confinement latéral de l'échantillon. Il est réalisé dans un métal ductile sous pression (du rhénium par exemple) pour venir épouser les facettes des enclumes. On place ensuite ces deux supports à l'intérieur de la cellule. Un gaz est injecté via le capillaire afin de gonfler la membrane métallique, qui entraîne dans son déplacement le support d'une des deux enclumes, tandis que l'autre enclume reste fixe. Ce dispositif permet ainsi d'augmenter la pression dans la chambre de confinement de façon contrôlée. (b) Schéma d'une CED assemblée. La flèche rouge indique le déplacement de l'une des deux enclumes poussée par la membrane. La chambre de confinement correspond à l'espace contenu dans le trou percé dans le joint. Cette zone est comprimée de part et d'autre par les têtes des enclumes. C'est dans cette chambre que la pression augmente fortement et que l'on réalise les expériences à haute pression. On peut par exemple y placer un échantillon magnétique (représenté en gris sur la figure) et un cristal de rubis (représenté en rouge) qui sert de jauge de pression. Les enclumes permettent l'accès optique visible ou rayons X, représenté par une flèche verte. (c) Vue schématique agrandie de la zone entre les deux enclumes. La pression (représentée par les flèches rouges) est principalement uni-axiale dans les enclumes et devient hydrostatique dans la chambre de confinement (elle s'applique selon les trois directions (x, y, z) de l'espace).

4.2 Développement expérimental de la magnétométrie NV à haute pression

4.2.1 Cellule à enclumes de diamant

Cette section décrit la mise en œuvre de la microscopie magnétique sur les centres NV dans une cellule à enclumes de diamant CED. La conception et l'assemblage des différents composants des cellules à enclumes de diamant que nous avons utilisées ont été réalisés par l'équipe de P. Loubeyre et T. Plisson au CEA-DAM (Bruyères-le-Châtel, France). La figure 4.1-a représente les deux enclumes de diamant qui sont placées face à face dans la cellule. De l'hélium gazeux est stocké dans un gonfleur¹, puis est injecté à travers un tube capillaire visible sur la photographie de la figure 4.1-a, de manière à comprimer une membrane métallique en forme d'anneau. Cette membrane pousse la face extérieure de l'une des enclumes, tout en conservant le parallélisme entre les deux enclumes, grâce au siège qui maintient ces dernières dans la cellule [200]. La deuxième enclume demeure quant à elle immobile. La géométrie des enclumes utilisées a été développée par R. Boehler en collaboration avec la société *Almax-easylab* (Dixmude, Belgique) [201, 202]. Les cellules sont réalisées avec un alliage de bronze béryllium, qui est non-magnétique afin de ne pas perturber les mesures de magnétométrie. La forme des enclumes de diamant permet de concentrer, au niveau de leur sommet, la pression exercée sur leur face arrière. Le sommet plat de l'enclume de diamant, que l'on identifie comme la tête de l'enclume, possède un diamètre qui peut varier entre 50 μm et 300 μm . Plus le diamètre de la tête est petit, plus la pression générée dans la chambre est élevée. Un joint métallique (usuellement en rhénium) permet d'éviter que les enclumes ne rentrent en contact, ce qui provoquerait leur destruction. Il délimite également la chambre de confinement où est placé l'échantillon magnétique à étudier. La fabrication du joint, et le perçage d'un trou de quelques dizaines de μm en son milieu à l'aide d'un laser femtoseconde, sont réalisés au CEA-DAM [203]. Un milieu transmetteur (un gaz de néon ou d'hélium) est ensuite injecté dans la chambre pour assurer une compression isotrope de l'échantillon. Ce gaz de transfert devient un solide mou à partir d'environ 10 GPa. On passe ainsi d'une pression essentiellement uniaxiale dans l'enclume (pression exercée uniquement selon l'axe de l'enclume) à une pression que l'on cherche à être la plus hydrostatique possible dans la chambre de compression (c'est-à-dire une pression exercée dans toutes les directions de l'espace), comme cela est représenté sur la figure 4.1-c. Ce dispositif CED permet d'exercer des pressions de plusieurs dizaines de GPa dans la chambre de confinement, en appliquant une pression de l'ordre de la dizaine de bar seulement² à l'arrière de l'enclume. J'ai utilisé un tel dispositif afin de monter à des pressions de quelques dizaines de GPa, jus-

1. Le gonfleur est alimenté par une pression de départ de 200 bars et permet de réguler la pression à l'intérieur de la membrane.

2. 1 GPa = 10^4 bar.

qu'à atteindre une pression de 180 GPa pour l'étude présentée dans la dernière section de ce chapitre (section 4.4). Des enclumes dont la tête est taillée en forme de micro-tore permettent même d'atteindre des pressions supérieures à 600 GPa dans la chambre de confinement de la CED [5, 73].

4.2.2 Ingénierie des centres NV dans les enclumes de diamant

Afin de réaliser les expériences de magnétométrie NV dans les CED, les centres NV sont directement créés au niveau de la tête de l'une des deux enclumes par implantation d'ions. Certaines expériences de magnétométrie NV à haute pression ont été réalisées grâce à des nanodiamants dopés en centres NV et déposés à l'intérieur de la chambre de confinement [204–206]. Nous avons préféré opter pour l'implantation de centres NV directement dans l'enclume de façon à contrôler la densité des centres NV, leur position dans l'enclume, ainsi que leur orientation [79, 207, 208]. Les centres NV présents dans des nanodiamants placés dans la chambre de confinement seront soumis à une pression plutôt de type hydrostatique, tandis que les centres NV implantés dans l'enclume seront soumis à une contrainte anisotrope uni-axiale (figure 4.1-c).

L'implantation des ions azote est réalisée au moyen d'un dispositif de faisceau d'ions focalisé FIB (pour *focused ion beam*) [79, 120, 209], développé en partenariat avec *Orsay Physics* (Fuveau, France) [210]. Le dispositif utilisé pour générer le faisceau d'ion focalisé est composé d'une colonne ionique alimentée par une source plasma, qui génère un faisceau d'ions N_2^+ sélectionné par un filtre de masse (figures 4.2-a et b). Ce faisceau est focalisé grâce à plusieurs lentilles électrostatiques sur la tête d'une enclume de diamant. L'énergie cinétique des ions incidents est d'environ 30 keV, ce qui correspond à une profondeur de pénétration dans le diamant de 20 ± 4 nm [119]. Un microscope électronique à balayage SEM (*Scanning Electron Microscope*) permet d'aligner précisément le faisceau d'ions sur la tête de l'enclume, avec une précision d'environ 100 nm. En faisant varier le temps de bombardement par le faisceau d'ions, nous pouvons choisir la concentration de NV implantés. Dans notre configuration, la densité surfacique des centres NV implantés est d'environ 10^4 NV. μm^{-2} . Cette densité est calculée en tenant compte du taux de conversion d'environ 2 à 3% des ions N_2^+ en centre NV [79, 211]. L'enclume implantée est ensuite recuite à 800°C pendant 2 heures, afin de faire migrer les lacunes du diamant qui, en se combinant aux atomes N_2^+ implantés, vont former les centres NV [212]. Les figures 4.2-d et 4.2-e présentent des exemples typiques de création de centres NV sur les têtes des enclumes de diamant.

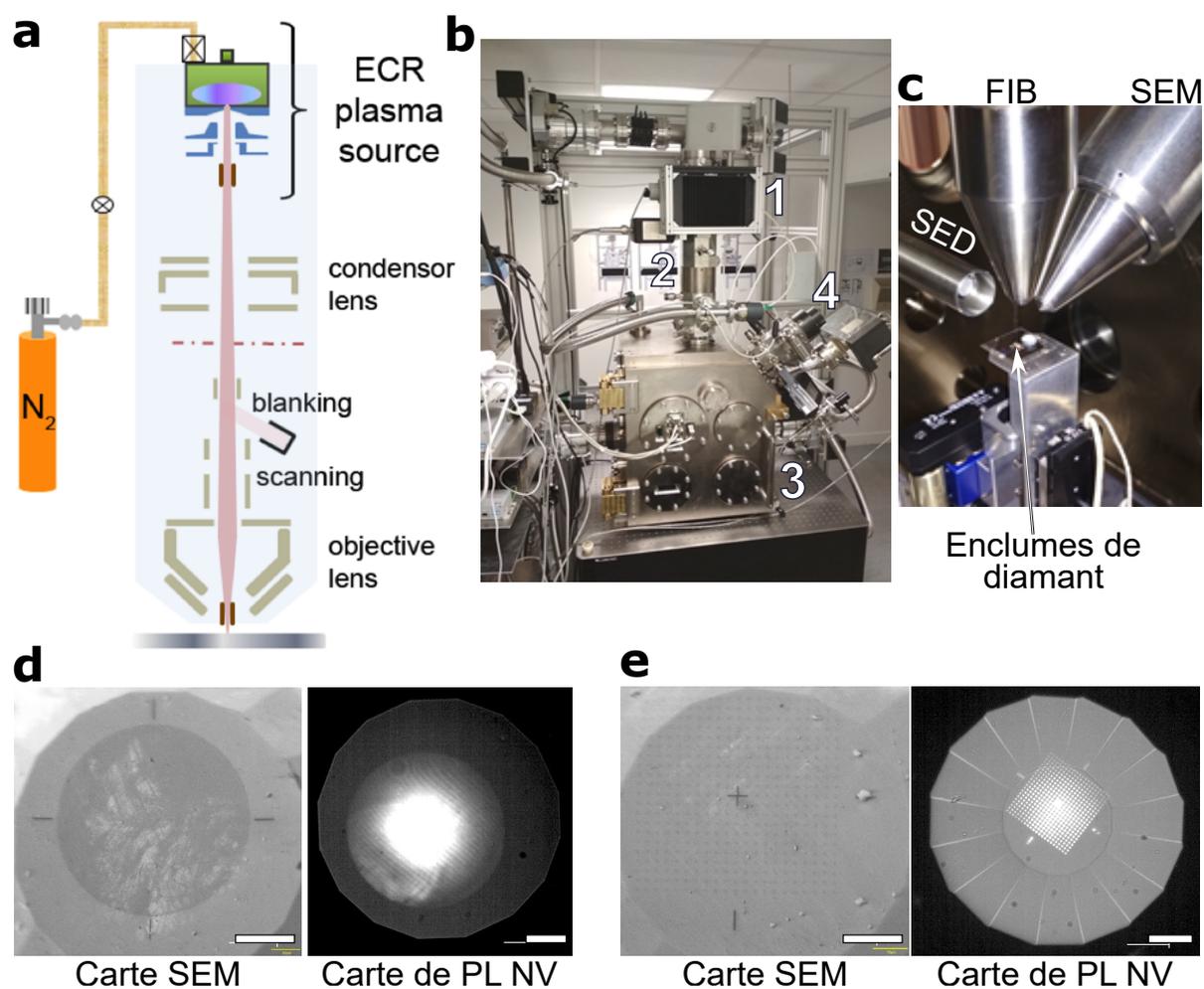


FIGURE 4.2 : Faisceau d'ions focalisé pour la création de centres NV. (a) Schéma du montage utilisé pour l'implantation par faisceau d'ions focalisé (FIB). L'image est extraite de la référence [120]. Les ions N_2^+ sont issus de la source plasma puis sont focalisés sur l'échantillon. (b) Photographie du montage. On distingue la source plasma (en 1 sur la figure), la colonne de focalisation du faisceau d'ions (2), la chambre où est réalisée l'implantation (3) et le microscope électronique à balayage (SEM) (4). (c) Photographie de l'extrémité de la colonne d'implantation. Une enclume de diamant est placée sur le porte-échantillon en dessous du faisceau d'ions focalisé (FIB), du microscope électronique à balayage (SEM) et du détecteur d'électrons secondaires (SED). Les dispositifs SEM et SED sont utilisés pour caractériser l'implantation. (d, e) Exemples de création de centres NV réalisée avec la colonne FIB sur la tête d'enclumes de diamant (barres d'échelles = $20 \mu\text{m}$ pour les cartes SEM et $50 \mu\text{m}$ pour les cartes de PL). Les implantations ont été réalisées sous forme d'une nappe continue de centres NV sur toute la tête d'un diamètre de $300 \mu\text{m}$ (d), ou sous forme d'une multitude de disques, chacun d'une largeur d'environ $2 \mu\text{m}$ (e).

Une fois l'implantation effectuée, les centres NV se situent donc juste en dessous de l'échantillon magnétique placé dans la chambre de confinement (cf figure 4.1-b). Nous pouvons alors les utiliser comme des magnétomètres *in situ* possédant une très bonne sensibilité magnétique

et une résolution spatiale déterminée par leur distance à l'échantillon [104]. De plus, l'un des avantages majeurs du diamant réside dans son extrême transparence depuis l'infrarouge jusqu'aux rayons X. Nous pouvons donc utiliser l'enclume de diamant comme un accès optique permettant d'exciter les centres NV implantés à la longueur d'onde de 532 nm, puis de collecter leur PL par la même voie (figure 4.1-b).

4.2.3 Microscopie confocale dans les cellules à enclumes de diamant

Le montage optique utilisé est identique à celui présenté dans la section 2.3.2. Un faisceau laser de longueur d'onde 532 nm est focalisé par l'objectif de microscope puis traverse l'enclume de diamant afin d'exciter les centres NV implantés dans cette dernière (cf. figure 4.1-b). La PL émise par les centres NV est collectée par ce même objectif puis est transmise vers le détecteur grâce au miroir dichroïque. Le détecteur utilisé peut être une caméra CMOS, pour réaliser une cartographie rapide (quelques secondes) et sur de grandes surfaces (quelques μm) grâce à l'imagerie en champ large (cf. section 2.2). Nous pouvons également utiliser une photodiode à avalanche (APD), fonctionnant en régime de comptage de photons, comme détecteur ponctuel, afin de réaliser ainsi une image par microscopie optique confocale (section 2.2). Un spectrographe *Horiba Jobin Yvon* avec une résolution d'environ 0,4 nm permet d'observer les raies de luminescence du centre NV.

Enfin, nous pouvons ajouter dans la chambre de confinement une jauge de pression qui permet de remonter à la valeur de la pression au sein de la chambre, afin de contrôler sa valeur dans la cellule. Cette jauge consiste en un cristal de rubis de taille micrométrique. Le spectre de luminescence du rubis présente deux pics localisés aux longueurs d'onde de 692,7 nm et 694,2 nm à pression ambiante (figure 4.8). La position de ces pics évolue avec la pression selon une équation calibrée dans la littérature [203, 213]. Suivre le spectre lumineux du rubis permet ainsi de déduire la valeur de la pression dans la chambre de confinement. Nous verrons dans les parties suivantes (section 4.3 et 4.4) que les centres NV, SiV ou GeV peuvent aussi servir de sonde de pression.

Le dispositif de magnétométrie optique à centres NV dans les CED que nous venons de présenter constitue une mise en œuvre expérimentale relativement simple en comparaison aux techniques de magnétométrie à haute pression utilisées habituellement et que nous avons évoquées dans l'introduction. Il est cependant nécessaire d'étudier les propriétés des centres NV en fonction de la pression, afin de déterminer s'il existe une limite intrinsèque au domaine de pression dans lequel les propriétés de sensibilité au champ magnétique du centre NV peuvent être exploitées. Dans un premier temps, nous allons commencer à étudier leur comportement

sous quelques dizaines de GPa, avec pour objectif de monter ensuite à des pressions supérieures à la centaine de GPa. Nous nous rapprocherons ainsi du domaine de pression dans lequel apparaissent les propriétés supraconductrices des hydrures à de très hautes températures critiques et qui ont été observées récemment.

4.2.4 Évolution du spectre ODMR avec la pression

Avant de commencer à étudier les problématiques liées à la magnétométrie NV à haute pression, notre équipe avait obtenu quelques résultats très prometteurs. Ces résultats concernent tout d'abord la mise en œuvre du dispositif expérimental de microscopie NV dans une CED [118,119]. L'évolution des propriétés de spin du centre NV a ainsi été caractérisée jusqu'à une pression de l'ordre de 30 GPa, en enregistrant un spectre ODMR à chaque palier de pression. Ces spectres sont représentés sur la figure 4.3-a et correspondent à un ensemble dense de centres NV (environ $10^4 \text{ NV} \cdot \mu\text{m}^{-2}$). Une antenne micro-onde est placée autour de la tête de l'enclume afin de réaliser les spectres ODMR. Nous pouvons alors augmenter la pression au niveau des centres NV en rapprochant les deux enclumes l'une de l'autre. On observe ainsi un décalage du centre du spectre ODMR, déterminé par la grandeur D , ainsi qu'un écartement des deux pics ODMR (figure 4.3-a). Étant donné que l'on étudie ici un ensemble de centres NV, on devrait s'attendre à observer quatre paires de pics ODMR, pour chacune des quatre orientations [111] que prend le centre NV dans le cristal (cf. section 1.2.1). Cependant, les centres NV étudiés ici se situent directement dans l'enclume de diamant où les contraintes subies correspondent essentiellement à une force uniaxiale, orientée dans la direction perpendiculaire à la tête de l'enclume (figure 4.1-c). Le cristal ayant une orientation [100], cette contrainte agit de façon identique sur les quatre directions [111] qui correspondent aux quatre orientations possibles pour les centres NV dans la maille du cristal. Chaque orientation subit ainsi la même contrainte, et présente donc un décalage et un écartement des raies identique. C'est pourquoi nous pouvons observer seulement deux pics ODMR, même avec un ensemble dense de centres NV.

Les spectres obtenus expérimentalement et présentés ici permettent donc de quantifier le déplacement du centre du spectre et l'écartement entre les deux pics. Nous avons mesuré, sur une gamme de pression allant jusqu'à 30 GPa, un décalage $\delta \simeq 10 \text{ MHz/GPa}$ et un écartement des pics $\Delta \simeq 2,8 \text{ MHz/GPa}$. Les évolutions de la position du centre du spectre ODMR et de l'écartement entre les deux pics sont tracées sur les figures 4.3-b et 4.3-c.

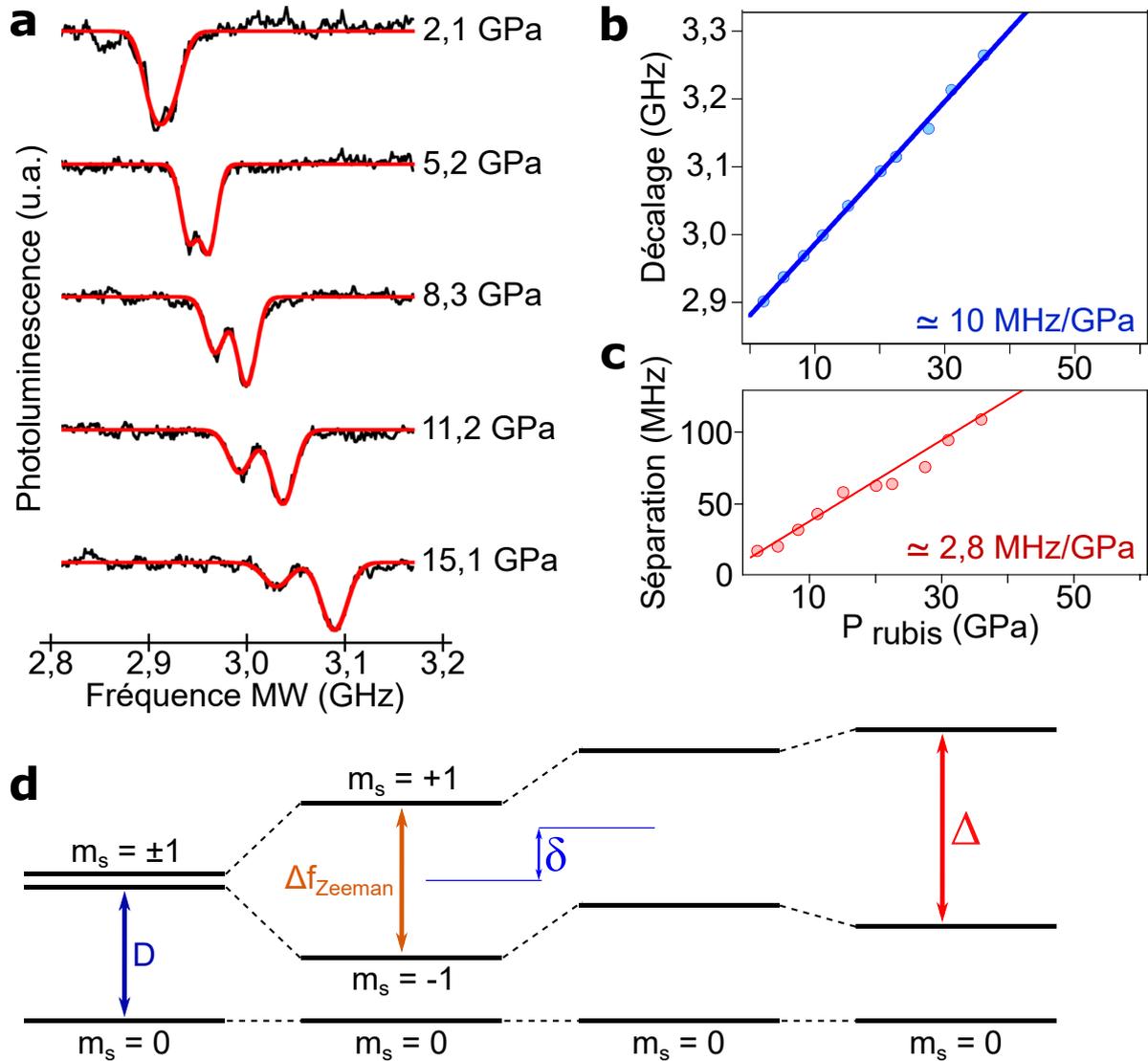


FIGURE 4.3 : Spectres ODMR du centre NV en fonction de la pression. (a) Spectres ODMR obtenus à différentes pressions sur un ensemble de centres NV implantés dans une enclume de diamant. On observe un décalage δ et une séparation Δ . (b) Valeurs du décalage δ de la fréquence centrale du spectre ODMR avec la pression. Le décalage suit une équation linéaire d'environ 10 MHz/GPa. (c) Valeurs de l'écartement Δ entre les deux pics ODMR avec la pression. Cet écartement suit aussi une évolution linéaire et dépend des contraintes appliquées. (d) Représentation schématique de l'évolution des niveaux d'énergie $|m_s = 0\rangle$ et $|m_s = \pm 1\rangle$. La dégénérescence des niveaux $|m_s = \pm 1\rangle$ est levée par effet Zeeman à l'aide d'un champ magnétique extérieur. Le décalage δ de la fréquence centrale est dû à l'action de contraintes isotropes, i.e. dans un régime hydrostatique. La séparation Δ entre les pics ODMR est créée par des contraintes anisotropes qui brisent la symétrie du centre NV.

La valeur du décalage ODMR que nous avons obtenue est proche du décalage de 15 MHz/GPa mesuré sur une gamme de pression allant jusqu'à 50 GPa pour la référence [205] et du décalage de 12 MHz/GPa mesuré sur une gamme de pression allant jusqu'à 8 GPa pour la référence [214]. Cependant, ces expériences présentent une différence notable avec la configuration de nos ex-

périences. En effet, les centres NV utilisés dans ces deux références se situent dans une couche de diamant de quelques μm d'épaisseur placée à l'intérieur de la chambre de confinement de la CED. Dans ce cas, les centres NV subissent des contraintes dans un régime hydrostatique. Tandis que dans notre expérience les centres NV sont implantés directement dans l'enclume de diamant. Ils ressentent alors des contraintes essentiellement uniaxiales, dans l'axe perpendiculaire à l'enclume (cf. figure 4.1-c). Malgré cette différence expérimentale, les décalages δ mesurés dans la littérature et dans notre cas sont sensiblement proches. Des méthodes *ab initio* ont calculé un décalage δ de 10 MHz/GPa sur une gamme de pression allant jusqu'à 200 GPa, en considérant un régime hydrostatique [215]. Ces résultats théoriques sont en accord qualitatif avec la mesure que nous avons réalisée.

La figure 4.3-d schématise les effets des contraintes sur le spectre ODMR, et donc sur les niveaux $|m_s = \pm 1\rangle$ du centre NV. Tout d'abord, comme nous l'avons déjà évoqué, un champ magnétique extérieur \mathbf{B} sépare les niveaux $|m_s = -1\rangle$ et $|m_s = +1\rangle$ par effet Zeeman d'une valeur Δf_{Zeeman} proportionnelle à B_{NV} (section 1.3.2). Ensuite, la pression induit un décalage δ de la fréquence centrale, entre les deux fréquences de résonance correspondantes aux niveaux $|m_s = -1\rangle$ et $|m_s = +1\rangle$. Il est possible de montrer, en incorporant le tenseur des contraintes σ au hamiltonien du centre NV, que ce décalage δ est dû à l'application de pressions hydrostatiques [118]. Les contraintes anisotropes sont quant à elles responsables du décalage Δ entre les niveaux $|m_s = -1\rangle$ et $|m_s = +1\rangle$.

L'évolution des spectres ODMR avec la pression montre également une diminution du contraste des spectres ODMR (figure 4.3-a), qui a aussi été mesurée dans la littérature [205, 214]. Cette chute se révèle être la principale limite actuelle pour l'utilisation de la magnéto-métrie à haute pression, car l'enregistrement d'un spectre ODMR à des pressions supérieures à quelques dizaines de GPa reste incertain.

La figure 4.4 représente un spectre ODMR que nous avons obtenu expérimentalement à 60 GPa sur un ensemble de centres NV contenus dans des nanodiamants, d'environ 50 nm de diamètre, déposés sur la tête d'une des enclumes de diamant. En appliquant un champ magnétique extérieur, on vérifie que les centres NV sont toujours bien sensibles à ce champ grâce au décalage Zeeman des pics ODMR. À ce jour, il s'agit de la plus haute pression à laquelle nous avons pu acquérir un spectre ODMR. Ce spectre reste cependant peu contrasté ($\simeq 1\%$) et a nécessité une durée d'acquisition d'environ deux heures.

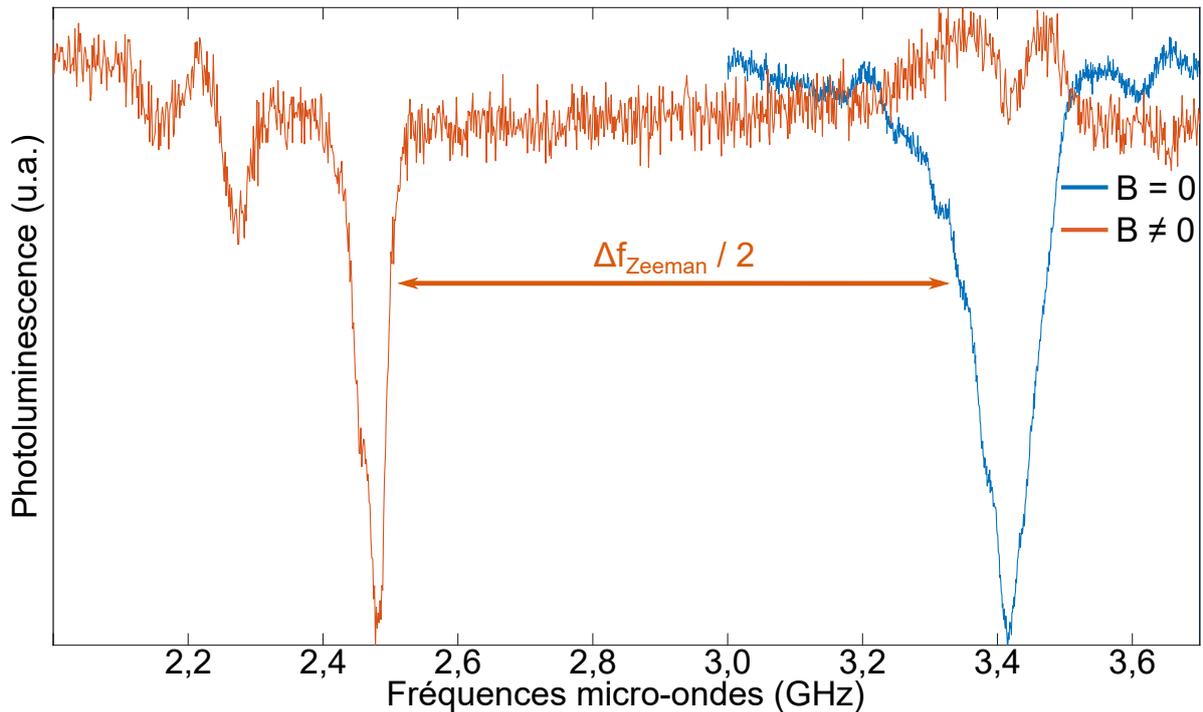


FIGURE 4.4 : Spectre ODMR à 60 GPa. Spectre enregistré pour une pression de 60 GPa sur des centres NV dans des nanodiamants placés dans la chambre de confinement. Le spectre a été obtenu sans (courbe bleue) puis avec (courbe orange) l'application d'un champ magnétique. Sans champ, le spectre ODMR est centré à la fréquence d'environ 3400 MHz en raison du décalage dû à la pression. On observe en appliquant un champ le décalage Zeeman d'un des deux pics ODMR d'une valeur de $\Delta f_{\text{Zeeman}}/2$.

4.2.5 Enjeux principaux à explorer

Obtenir un spectre ODMR à une pression supérieure à 100 GPa et comprendre l'origine de la chute du contraste ODMR avec la pression constituent ainsi des enjeux majeurs pour le développement la magnéto-métrie NV à haute pression. Ces objectifs s'inscrivent notamment dans la perspective d'étudier des matériaux supraconducteurs à haute température, qui nécessitent des pressions de l'ordre de 200 GPa. L'une des pistes à explorer pour remédier à la chute du contraste ODMR est l'optimisation de la conception de l'antenne micro-onde, qui est située au niveau de la chambre de confinement de la CED et qui subit des contraintes de plus en plus importantes lors de la montée en pression. Les dégradations de l'antenne peuvent expliquer la chute du contraste. Afin d'éliminer ces effets parasites, nous étudions actuellement la possibilité de lithographier l'antenne directement sur la tête de l'enclume (figure 4.5), ou encore d'utiliser différentes géométries pour l'antenne micro-onde [216].

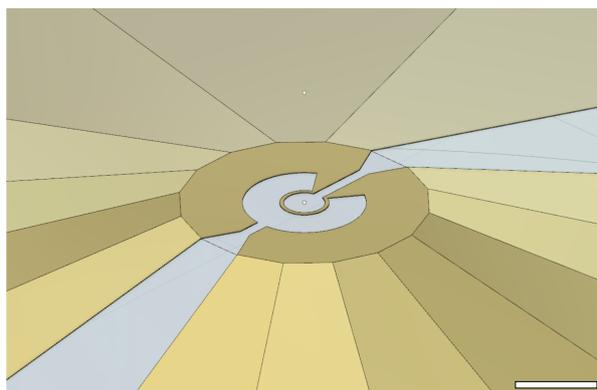


FIGURE 4.5 : Lithographie d'une antenne sur l'enclume de diamant. Schéma d'une antenne micro-onde lithographiée directement sur une enclume de diamant (barre d'échelle = 100 μm). On dépose sur cette dernière une couche d'or par évaporation. Puis, on grave l'antenne à l'aide d'un faisceau d'ions FIB. Les atomes d'or Au sont arrachés au point de focalisation du faisceau FIB. On creuse ainsi les contours de l'antenne directement dans la couche d'or.

Afin de prévenir la chute de contraste des spectres ODMR observée expérimentalement, une solution de contournement consiste à "enterrer" les centres NV plus profondément dans l'enclume de diamant. Ces derniers seront alors soumis à des pressions plus faibles, car ils sont plus éloignés de la chambre de confinement où la pression est maximale. Cependant, le faisceau d'ions focalisé FIB auquel nous avons recours pour l'implantation de centres NV dans l'enclume (section 4.2.2) ne permet pas de réaliser des implantations à plus d'une vingtaine de nm de profondeur compte tenu de l'énergie de 30 keV des ions. Nous pouvons cependant effectuer une recroissance du diamant sur un bloc de diamant déjà implanté, afin d'enterrer les centres colorés plus profondément. Une recroissance de 20 μm , qui vient se superposer sur un bloc de diamant pur, a été réalisée par l'équipe de J. Achard et A. Tallaire du LSPM (Villetaneuse, France). L'ensemble a ensuite été taillé sous forme d'enclume par l'entreprise *Almax-easylab* [202]. Nous avons étudié la solidité d'une telle recroissance en effectuant une montée en pression avec cette enclume. Nous avons pu atteindre une pression de 32 GPa, démontrant ainsi que la recroissance n'induit pas de fragilité dans l'enclume. La montée en pression s'effectue toujours selon le protocole standard décrit sur la figure 4.6.

Cette approche présente également un autre intérêt dans le cadre de l'ingénierie des centres NV dans les enclumes. Les centres NV peuvent être créés directement durant la croissance du diamant par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *chemical vapor deposition*), conduisant à des temps de cohérence supérieurs à ceux des centres créés par implantation FIB [79, 217]. Les centres NV implantés par FIB possèdent un temps de cohérence T_2 de l'ordre de quelques μs contre environ 200 μs pour des centres NV créés par CVD [218]. En effet, l'implantation par FIB peut créer des dommages à la surface et dans le diamant. Elle nécessite également d'implanter de nombreux ions N_2^+ , en raison du faible taux de conversion de ces ions en centre NV [211]. Les ions N_2^+ non convertis en centre NV, ainsi que les dommages dus à l'implantation, sont des impuretés magnétiques autour du centre NV qui vont diminuer son temps de cohérence. On peut ainsi attendre de l'utilisation de centres NV créés directement pendant la croissance,

une augmentation de la sensibilité des mesures du champ magnétique, grâce à des fineses plus proches de la largeur minimale des raies ODMR.

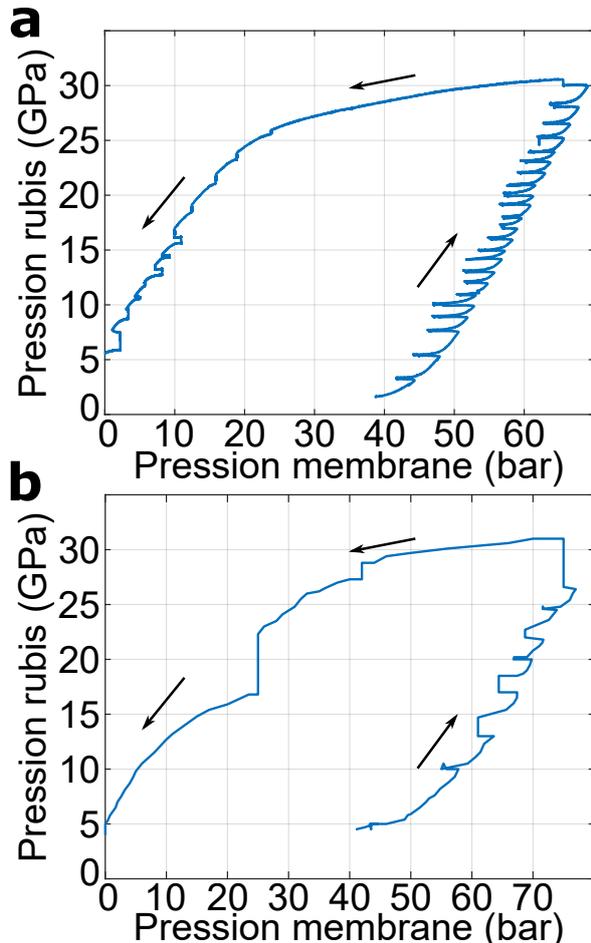


FIGURE 4.6 : Montée et descente de la pression dans une CED. (a) Évolution de la pression détectée par le spectre de luminescence du rubis, mesurée en GPa, en fonction de la pression injectée par le capillaire, mesurée en bar, lors d'une montée puis d'une descente en pression contrôlée par la membrane métallique. Lorsque l'on augmente la pression dans la membrane (en bar), la pression dans la cellule (en GPa) se met ensuite à augmenter de manière inertielle. Une fois que la pression souhaitée dans la cellule a été atteinte, on diminue brusquement la pression membrane, d'environ 2-3 bars, afin d'arrêter la montée inertielle de la pression dans la cellule. On effectue ensuite nos mesures une fois la pression stabilisée. Puis on répète le processus de montée en pression jusqu'au palier suivant. **(b)** Courbe obtenue pendant la montée en pression pour une enclume ayant subi une recroissance, jusqu'à une pression de 32 GPa. Cette montée s'effectue de manière similaire à la montée réalisée pour l'enclume sans recroissance.

Enfin, un autre des enjeux principaux à explorer pour le développement de la magnétométrie NV à haute pression, et que j'ai particulièrement étudié au cours de mon doctorat, concerne l'évolution avec la pression de la raie d'émission à zéro phonon (ZPL pour *zero phonon line*) du centre NV, à la longueur d'onde initiale de 637 nm. L'évolution de cette raie nous informe sur l'écartement en énergie entre les niveaux fondamental et excité du centre NV (cf. section 1.2.2). Cette étude est décrite dans la section 4.3 de ce chapitre. La section 4.4 comporte également une étude de spectroscopie en pression que j'ai effectuée sur d'autres défauts ponctuels du diamant : les centres SiV et GeV, qui sont d'un très grand intérêt pour les technologies quantiques.

4.3 Spectroscopie du centre NV à haute pression

4.3.1 Protocole et enjeux de ces expériences

Dans cette section, nous allons nous intéresser à l'effet de la pression sur les niveaux d'énergie 3E et 3A_2 du centre NV. Ces niveaux, représentés sur la figure 4.7-a, sont des triplets de spin reliés par une transition optique (section 1.2.2). Connaître le comportement en pression de ces niveaux est essentiel pour utiliser le centre NV comme magnétomètre à haute pression, mais aussi pour déterminer d'éventuelles limites. En effet, les déplacements des niveaux d'énergie du centre NV avec la pression sont directement reliés à l'efficacité du processus de pompage optique permettant la polarisation du spin et l'acquisition de spectres ODMR (section 1.2.3). La diminution du contraste ODMR observée en fonction de la pression (section 4.2.4) peut avoir une origine technique du fait de la déformation des antennes micro-ondes avec la pression [118]. Cette diminution du contraste peut aussi avoir une origine plus fondamentale liée à la physique du centre NV qui reste inconnue dans ces domaines de pression.

Nous allons donc commencer par mesurer la raie d'émission zéro-phonon ZPL de la transition radiative 3E et 3A_2 , en faisant varier la pression au sein de la CED. La figure 4.7-b représente des spectres optiques d'émission du centre NV, obtenus à 2,5 GPa et à 38 GPa. Ces spectres ont été mesurés à l'aide d'un spectrographe sur des centres NV implantés dans une enclume de diamant. Celui-ci a été étalonné à partir d'une vingtaine de raies du spectre d'émission du néon, sur une gamme allant de 580 à 720 nm, et en ajoutant le pic d'émission du laser vert d'excitation à 532,3 nm. Le pic d'émission ZPL du centre NV, dans son état NV^- chargé négativement (cf. section 1.2.1), est indiqué par une flèche rouge sur le spectre à 2,5 GPa (figure 4.7-b). Ce pic possède un profil en forme de Lorentzienne. À pression ambiante, il correspond à l'émission de photons de longueur d'onde 637 nm, i.e. d'énergie égale à 1,945 eV [76]. La ZPL se démarque de la large bande due aux phonons PSB (*phonon sideband*) au profil gaussien et qui s'étend sur une plage de longueur d'onde allant d'environ 600 à 800 nm à pression ambiante (section 1.2.2). Les spectres de la figure 4.7-b montrent également la présence du pic de diffusion Raman du diamant pour le laser d'excitation. À pression ambiante, ce pic se situe à 573 nm [101].

Le spectre d'émission obtenu sur le même ensemble de centres NV à la pression de 38 GPa fait apparaître un décalage global du spectre NV vers les plus faibles longueurs d'onde. De plus, la ZPL du NV^- est séparée en deux composantes distinctes. À l'inverse, le pic de diffusion Raman s'est quant à lui décalé vers les plus grandes longueurs d'onde, en raison de la diminution du volume de la maille cristalline et des modifications des propriétés cristallographiques du diamant avec la pression [219]. Nous allons à présent étudier et quantifier le déplacement et la séparation de la ZPL du NV^- .

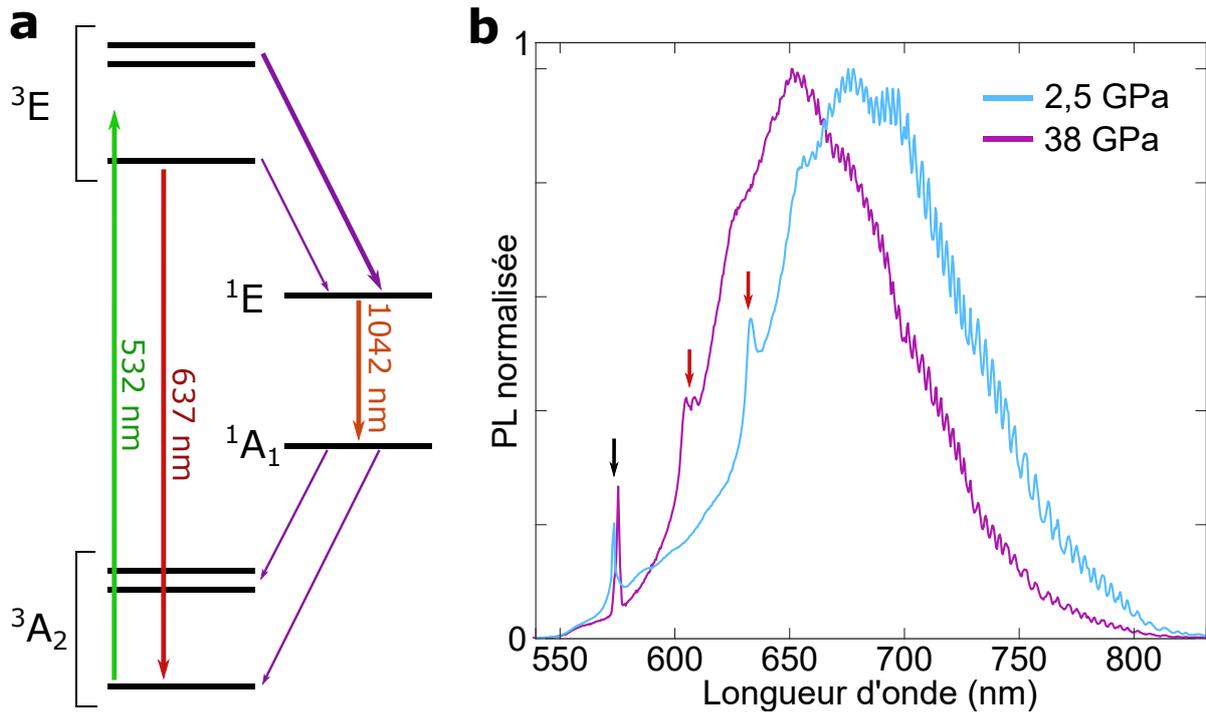


FIGURE 4.7 : Spectroscopie du centre NV en pression. (a) Structure d'énergie du centre NV à pression et température ambiante. L'état fondamental 3A_2 et l'état excité 3E sont des triplets de spin constitués des états $m_s = 0$ et $m_s = \pm 1$. L'état excité peut se désexciter directement dans l'état 3A_2 via la transition radiative caractérisée par une raie zéro-phonon ZPL à 637 nm (ligne rouge), ou se désexciter via une transition non radiative (lignes violettes) dans l'état singulet 1E , qui se désexcite à son tour dans l'état 1A_1 via une transition radiative infrarouge (ligne orange) avant de retourner dans l'état 3A_2 (cf. section 1.2.2). (b) Spectre optique d'émission du centre NV à 2,5 et 38 GPa. La flèche rouge pointe la raie d'émission ZPL, qui se distingue de la bande satellite phonon PSB. Elle se situe à 637 nm à pression nulle. On constate qu'elle se déplace vers les courtes longueurs d'onde et se sépare également en deux composantes sous l'effet de la pression. La flèche noire pointe la raie d'émission Raman du diamant. Elle se situe à 573 nm à pression ambiante et se déplace vers les plus hautes longueurs d'onde avec la pression.

Identifier le déplacement des niveaux d'énergie du centre NV avec la pression, via la mesure de son spectre d'émission, présente également un intérêt pour la mesure de pression. En effet, une technique de mesure de pression répandue consiste à utiliser de petits cristaux de rubis placés dans la chambre de confinement [203, 213]. Mais, cette technique n'est exploitable que pour des pressions inférieures à environ 80 GPa avec notre laser d'excitation, comme le montre les spectres de luminescence du rubis représentés sur la figure 4.8. La luminescence du rubis diminue rapidement avec la pression, et le spectre devient difficilement détectable au-delà d'environ 80 GPa. De plus, le rubis indique la pression au niveau de la chambre de la cellule, qui diffère du régime de contraintes subis par les centres NV implantés dans l'enclume de diamant. Nous verrons dans la suite que le comportement de la ZPL pourra apporter des informations

sur la valeur et la nature des contraintes appliquées au niveau des centres NV.

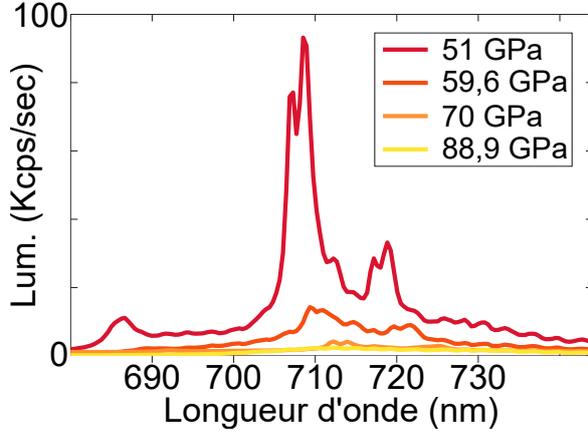


FIGURE 4.8 : Luminescence du rubis en fonction de la pression. Spectres mesurés de 51 à 88,9 GPa. Le spectre émis par le rubis est composé de deux pics. En ajustant le spectre optique mesuré expérimentalement, nous pouvons en déduire la valeur de la pression au niveau du cristal de rubis [213]. Cependant, on observe la diminution rapide du signal entre les différents paliers de pression.

4.3.2 Description théorique via le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$

Quelques études, expérimentales et théoriques, sur la spectroscopie du centre NV à haute pression ont récemment été menées [204, 205, 220, 221]. Il reste cependant de nombreuses questions ouvertes sur le comportement en pression de la ZPL du centre NV. De plus, ces études ont conduit à des résultats légèrement différents. Avant de présenter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus dans notre configuration, nous allons rapidement décrire l'effet de la pression sur les niveaux d'énergie du centre NV.

Rappelons que les différents niveaux d'énergie du centre NV correspondent au remplissage de ses orbitales moléculaires par les six électrons qui le composent [76, 97] en respectant la symétrie C_{3v} [81, 82] (section 1.2.1). Considérons maintenant que le centre NV est soumis à des contraintes qui vont déformer la maille du diamant et déplacer les noyaux autour de la lacune du centre [94]. Les potentiels électriques, et donc la forme des orbitales moléculaires, vont être modifiés ainsi que l'interaction spin-spin entre les électrons du centre NV^- . Ces modifications dues à la pression sont observables à la fois sur le spectre ODMR et sur le spectre de luminescence.

Les contraintes appliquées sur le centre NV sont décrites par le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$ [221–223]. Ce tenseur à neuf composantes s'exprime de la manière suivante :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}. \quad (4.1)$$

Les paramètres σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} représentent les contraintes axiales, et $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$, $\sigma_{xz} = \sigma_{zx}$, $\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$ les contraintes de cisaillement. Le tenseur $\bar{\bar{\sigma}}$ s'exprime dans la base (x, y, z) qui correspond aux axes du cristal de diamant, c'est-à-dire aux axes $[001]$, $[010]$ et $[100]$. A. Kaplyanskii [223, 224] et A. Hughes [222] ont décrit l'effet des contraintes sur une structure de symétrie C_{3v} grâce à la théorie des groupes. Pour ce faire, nous pouvons considérer les contraintes comme une perturbation au premier ordre de la configuration électronique du centre NV. Cette perturbation, notée V , s'exprime en fonction des composants du tenseur $\bar{\bar{\sigma}}$:

$$V = \sum_{i,j} A_{ij} \cdot \sigma_{ij}, \quad (4.2)$$

où les coefficients A_{ij} correspondent aux six opérateurs électroniques (A_1 , A'_1 , E_X , E'_X , E_Y , E'_Y) qui décrivent l'ensemble des contraintes applicables sur un système ayant une symétrie C_{3v} . Ces opérateurs électroniques s'expriment dans la base (X, Y, Z) , qui correspond aux axes de symétries C_{3v} (voir la figure 4.9-a). Ils s'écrivent en fonction des coefficients du tenseur des contraintes de la manière suivante [220–222] :

$$\begin{aligned} A_1 &= a_1 \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \\ A'_1 &= 2a_2 \cdot (\sigma_{yz} + \sigma_{zx} + \sigma_{xy}) \\ E_X &= b \cdot (2\sigma_{zz} - \sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ E'_X &= c \cdot (2\sigma_{xy} - \sigma_{yz} - \sigma_{xz}) \\ E_Y &= \sqrt{3}b \cdot (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) \\ E'_Y &= \sqrt{3}c \cdot (\sigma_{yz} - \sigma_{zx}). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Les forces associées à chacun de ces opérateurs sont représentées schématiquement sur la figure 4.9-b. Les opérateurs A_1 et A'_1 sont associés à des contraintes qui conservent les symétries de rotation du centre NV. Ces contraintes dites hydrostatiques agissent de façon identique dans toutes les directions de l'espace. Les opérateurs (E_x , E_y) et (E'_x , E'_y) correspondent quant à eux à des contraintes qui brisent les symétries de rotation du centre, respectivement dans et hors du

plan des atomes de carbone [221]. Ces contraintes sont anisotropes et donc non hydrostatiques.

Enfin, la recherche des vecteurs et valeurs propres de la matrice associée à la perturbation V des contraintes décrites par $\bar{\sigma}$ [222, 225] permet de déterminer les nouvelles énergies des niveaux 3A_2 et 3E suite à cette perturbation. Le niveau 3A_2 reste inchangé (figure 4.9-c). Le niveau 3E est déplacé de α avec une levée de dégénérescence. Il se sépare en deux sous-niveaux, notés E_x et E_y , séparés d'une distance $\Delta = 2\sqrt{\beta^2 + \gamma^2}$. Cette levée de dégénérescence correspond à l'effet Jahn-Teller [226, 227] et sera étudiée dans la section 4.3.6. Les coefficients α , β et γ s'expriment en fonction des six opérateurs électroniques utilisés pour décrire l'effet des contraintes :

$$\begin{aligned}\alpha &= A_1 + A'_1 = a_1 \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) + 2a_2 \cdot (\sigma_{yz} + \sigma_{zx} + \sigma_{xy}) \\ \beta &= E_X + E'_X = b \cdot (2\sigma_{zz} - \sigma_{xx} - \sigma_{yy}) + c \cdot (2\sigma_{xy} - \sigma_{yz} - \sigma_{xz}) \\ \gamma &= E_Y + E'_Y = \sqrt{3}b \cdot (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) + \sqrt{3}c \cdot (\sigma_{yz} - \sigma_{zx}),\end{aligned}\tag{4.4}$$

Les coefficients (a_1 , a_2 , b et c) ont été calculés par G. Davies et al. [228] : $a_1 = 1,47$ meV/GPa, $a_2 = -3,85$ meV/GPa, $b = 1,04$ meV/GPa et $c = 1,69$ meV/GPa. Ces paramètres sont estimés théoriquement en appliquant la théorie des groupes à un système de symétrie C_{3v} . Puis, leurs valeurs ont été confirmées expérimentalement en observant l'effet d'une pression de 2 GPa, appliquée selon différentes directions, sur la ZPL du centre NV.

Ces éléments nous permettent d'interpréter l'évolution du spectre de luminescence du centre NV en fonction de la pression que nous allons présenter dans la section 4.3.4. Avant de présenter ces résultats, décrivons quelques cas particuliers de contraintes appliquées sur le centre NV. Considérons d'abord une pression parfaitement **hydrostatique**, c'est-à-dire appliquée de façon uniforme dans toutes les directions de l'espace. Le tenseur des contraintes s'écrit alors [221] :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix}.\tag{4.5}$$

On en déduit donc, à partir de l'équation 4.4, $\alpha = 3a_1P$ et $\beta = \gamma = 0$. Ainsi, pour une pression hydrostatique, on n'observe pas de levée de dégénérescence du niveau 3E mais uniquement un décalage d'énergie de ce niveau d'une valeur $3a_1 = 4,41$ meV/GPa [228]. Ce décalage en énergie correspond à un décalage de la ZPL d'environ $-1,44$ nm/GPa. Ce calcul réalisé pour une

pression hydrostatique donne l'ordre de grandeur du décalage en énergie induit par l'application de la pression dans la chambre de confinement de la cellule à enclumes de diamant.

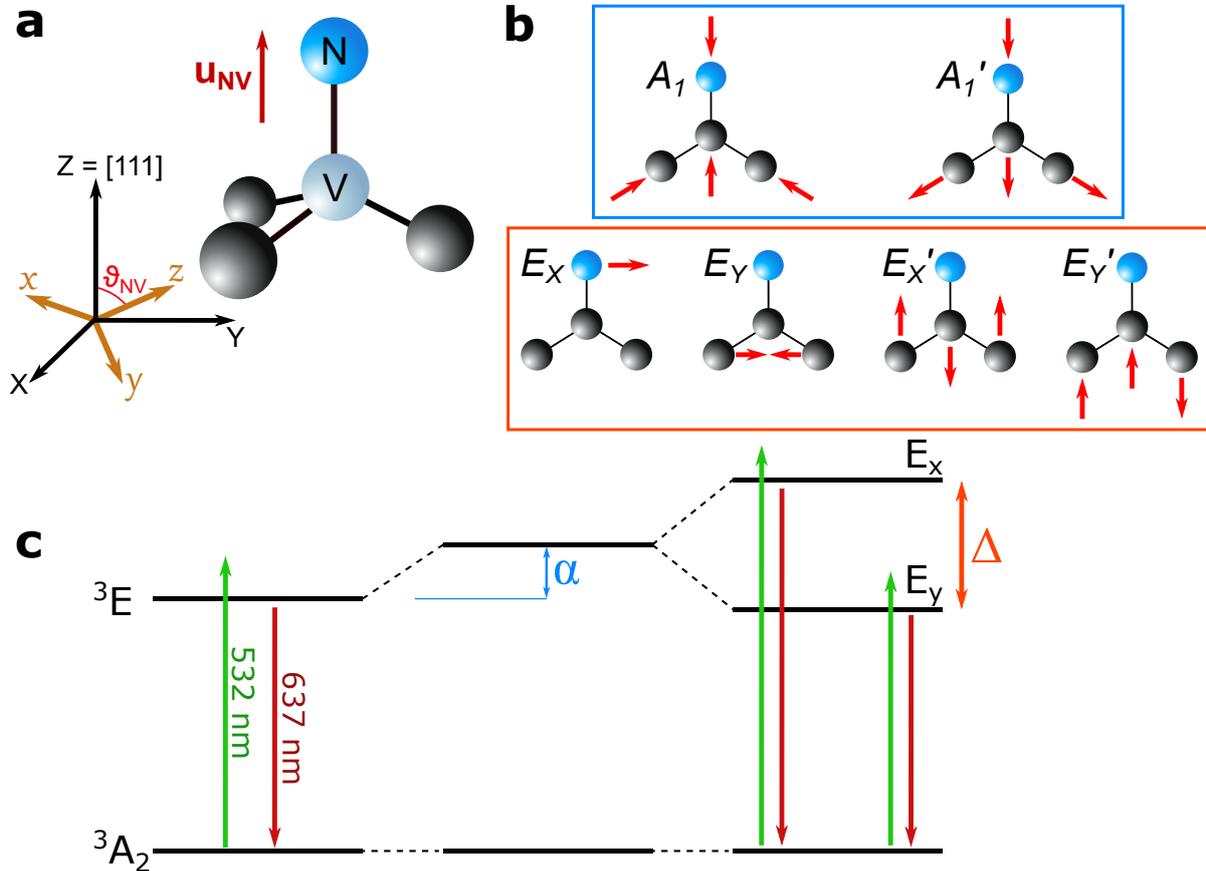


FIGURE 4.9 : Influence des contraintes sur les niveaux d'énergie du centre NV. (a) Géométrie du centre NV de symétrie C_{3v} décrite dans le repère (X, Y, Z) (en noir), où l'axe Z est parallèle à l'axe \mathbf{u}_{NV} . Le repère (x, y, z) est aligné sur les axes cristallographiques $([100], [010], [001])$ de la maille du diamant. (b) Géométrie des contraintes appliquées sur la symétrie C_{3v} . Celles associées aux opérateurs électroniques A_1 et A'_1 , encadrées en bleu clair, préservent la symétrie du défaut. Elles sont associées à une pression hydrostatatique. Les contraintes associées aux opérateurs (E_X, E'_X) et (E_Y, E'_Y) , encadrées en orange, brisent la symétrie du défaut et correspondent à un régime non-hydrostatatique. (b) Structure d'énergie du centre NV sous l'effet des contraintes. Une pression hydrostatatique, associée aux opérateurs A_1 et A'_1 , induit un décalage α du niveau 3E (représente en bleu clair). Les contraintes (E_X, E'_X) et (E_Y, E'_Y) , anisotropes par rapport à la symétrie C_{3v} , séparent le niveau 3E en deux sous-niveaux E_x et E_y d'une grandeur Δ (représenté en orange). Les niveaux E_x et E_y donnent ainsi lieu à deux raies d'émission ZPL.

Considérons maintenant le cas d'une contrainte **uniaxiale** appliquée seulement selon un axe cristallographique (x, y, z) du diamant. Considérons par exemple une contrainte appliquée uniquement selon l'axe z . Le tenseur des contraintes s'écrit alors [221, 229] :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix}. \quad (4.6)$$

On en déduit $\alpha = a_1P$, $\beta = 2bP$ et $\gamma = 0$ (équation 4.4). On observe alors un décalage du niveau 3E d'une valeur $a_1 = \mathbf{1,47 \text{ meV/GPa}}$ [228], soit un décalage de la ZPL du centre NV d'environ $-0,49 \text{ nm/GPa}$. Il apparaît également une levée de dégénérescence du niveau 3E en deux sous-niveaux notés E_x et E_y , séparés d'une valeur $4b = 4,16 \text{ meV/GPa}$ [228] (soit $1,36 \text{ nm/GPa}$).

4.3.3 État de l'art de la spectroscopie du centre NV en pression

Nous allons à présent décrire les études, expérimentales et théoriques, qui ont été menées sur la spectroscopie du centre NV sous pression dans le but de déterminer le comportement de la ZPL du centre NV en fonction de la pression. Rappelons qu'à pression ambiante, cette transition ZPL correspond à l'émission de photons de longueur d'onde $\lambda_0 = 637 \text{ nm}$, c'est-à-dire d'énergie $E_0 = 1,945 \text{ eV}$ [76].

La première étude expérimentale a été réalisée par M. Kobayashi *et al.* en 1993 [206], avec une cellule à enclumes de diamant sur une gamme de pressions allant jusqu'à 9 GPa. La valeur de la pression est déterminée par un morceau de rubis placé dans la chambre de confinement. Le milieu transmetteur de la chambre est un gaz d'azote. Les mesures de E_{ZPL} en fonction de P_{rubis} sont ajustées dans cette article par une équation linéaire $E_{ZPL} = a.P + E_0$, avec $E_0 = 1,945 \text{ eV}$ (soit $637,45 \text{ nm}$) et une pente $a = 5,5 \text{ meV/GPa}$ (soit $-1,79 \text{ nm/GPa}$). Dans cette expérience, les centres NV sont dans un échantillon de diamant monocristallin de taille micrométrique placé dans la chambre de confinement. Ils sont donc soumis à une pression hydrostatique qui s'applique de façon isotrope.

Deux autres études expérimentales de spectroscopie du centre NV en pression ont ensuite été réalisées : en 2014 par M. W. Doherty *et al.* [205] puis en 2018 par S. G. Lyapin *et al.* [204]. Pour ces deux expériences, les centres NV étaient situés dans des micro ou nanodiamants placés dans la chambre de confinement, et par conséquent soumis à une pression hydrostatique. M. W. Doherty *et al.* ont mesuré la variation de la ZPL sur une gamme de pression allant jusqu'à 40 GPa. Ils ont ajusté leurs mesures expérimentales par la même loi $E_{ZPL} = a.P + E_0$ avec a

= 5,75 meV/GPa (soit -1,88 nm/GPa) et avec une énergie à pression ambiante $E_0 = 1,945$ eV (637,45 nm). S. G. Lyapin *et al.* [204] ont mesuré quant à eux la variation de la ZPL sur une gamme de pression allant jusqu'à 52 GPa. Ils ont ajusté leurs mesures expérimentales par une équation parabolique $E_{ZPL} = a.P^2 + b.P + E_0$ avec $a = -19$ meV/GPa², $b = 5,57$ meV/GPa (soit -1,82 nm/GPa) et $E_0 = 1,946$ eV (637,12 nm). Les résultats de ces différentes études expérimentales, ainsi que les conditions dans lesquelles les mesures ont été réalisées, sont résumées dans le tableau 4.1.

M. Romanova, dans son manuscrit de thèse [220], expose les résultats théoriques qu'elle a obtenus sur l'étude de la structure électronique du centre NV avec la pression. La structure est calculée numériquement grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*) [95]. Cette théorie permet un calcul quantique *ab initio* de la densité électronique d'un système à l'échelle atomique. En combinant les calculs DFT avec le modèle de Hubbard [230], qui décrit le comportement des électrons sur un réseau en ne considérant que les interactions à très courtes portées, M. Romanova *et al.* ont calculé la position de la ZPL du centre NV. Cette méthode de calcul permet de prendre en compte l'effet de la pression. Pour cela, les distances inter-atomiques sont modifiées en utilisant l'équation d'état du diamant qui est connue avec une très bonne précision jusqu'à 200 GPa [219, 231].

Dans le cas où le centre NV est soumis à une pression hydrostatique, le résultat obtenu correspond à un déplacement linéaire de la ZPL, $E_{ZPL} = a.P + E_0$, avec $a = 6,4$ meV/GPa (soit -2,10 nm/GPa) et $E_0 = 1,945$ eV [220]. Ces calculs quantiques indiquent aussi que le niveau fondamental 3A_2 est insensible à l'effet de la pression [220]. Sa position reste donc la même sous pression (figure 4.9-c). Ainsi, la valeur de la ZPL, correspondant à la transition radiative $^3E \rightarrow ^3A_2$, renseigne directement sur la position du niveau excité 3E .

Les déplacements énergétiques de la ZPL mesurés expérimentalement [204–206] ou déterminés théoriquement [220] dans le cas où le centre NV est soumis à une pression hydrostatique sont donc du même ordre de grandeur. Ils présentent malgré tout des différences significatives qui montrent la difficulté de reproductibilité de ces mesures, mais aussi la difficulté pour les modéliser. En effet, les paramètres expérimentaux ainsi que la pression appliquée ne seront jamais rigoureusement identiques d'une étude à l'autre. Bien qu'étant supposée hydrostatique dans chacune de ces expériences [204–206], de légères modifications dans la distribution des contraintes appliquées au niveau du centre NV modifient la position de la ZPL. Ces modifications peuvent être dues à de nombreux paramètres tel que la nature du milieu transmetteur, la taille des enclumes utilisées, la profondeur du centre NV dans le diamant etc.

4.3.4 Étude expérimentale pour des centres NV implantés

Les résultats expérimentaux et théoriques décrits ci-dessus [204–206, 220] donnent un ordre de grandeur du déplacement de la ZPL du centre NV. Ces résultats sont difficilement transposables à notre configuration expérimentale dans laquelle les centres NV sont implantés dans la tête de l'enclume de diamant (figure 4.10-a), à une profondeur de 20 ± 4 nm par un faisceau d'implantation FIB (section 4.2.2). La figure 4.10-c représente la carte de PL émise par ces centres NV. Ceux-ci sont implantés sous la forme de spots d'environ $2 \mu\text{m}$ de diamètre avec une densité d'environ $10^4 \text{ NV} \cdot \mu\text{m}^{-2}$.

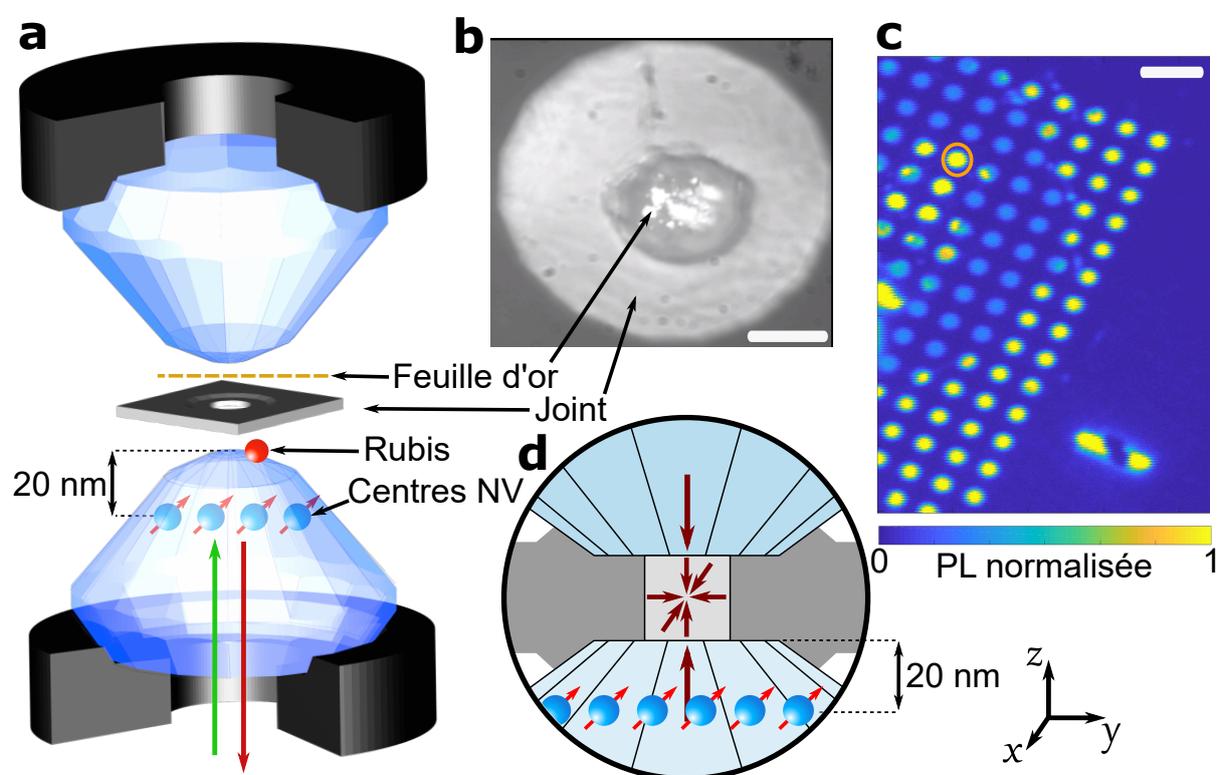


FIGURE 4.10 : Spectroscopie du centre NV sous pression. (a) Schéma de la cellule à enclumes de diamant (CED). Le dépôt d'une feuille d'or sur une partie de la chambre de confinement permet d'éliminer les interférences dues aux réflexions entre les deux têtes des enclumes. Un cristal de rubis est utilisé pour la mesure de la pression. Les centres NV sont implantés dans la tête de l'une des deux enclumes. Ils sont excités par un laser vert et leur luminescence est détectée par microscopie confocale. (b) Vue de la chambre de confinement obtenue à travers les enclumes de diamant à l'aide d'une caméra. On distingue la feuille d'or dans le trou du joint qui délimite la chambre de confinement (barre d'échelle $\simeq 50 \mu\text{m}$). (c) PL émise par les centres NV créés par le réseau d'implantation FIB (barre d'échelle = $10 \mu\text{m}$). La PL issue des spots de NV se trouvant sous la feuille d'or est plus élevée en raison de la réflexion par l'or. Le spot NV étudié dans la suite est entouré en orange. (d) Vue agrandie de la chambre de confinement et des centres NV implantés. Le joint de rhénium est représenté en gris foncé. L'allure des contraintes est schématisée comme décrite précédemment (figure 4.1-c).

La tête de l'enclume a un diamètre de $150\ \mu\text{m}$. Le milieu transmetteur utilisé est un gaz de néon. Une feuille d'or est placée entre les deux enclumes afin d'éliminer les interférences qui ont lieu entre les deux surfaces des enclumes qui jouent le rôle de miroirs séparés de quelques micromètres pour la luminescence des centres NV. En l'absence de la feuille d'or, les interférences introduisent une modulation parasite des spectres de luminescence. Elle réfléchit la lumière émise par les centres NV vers le détecteur, et les spots situés sous cette dernière apparaissent ainsi plus brillants sur la carte de PL de la figure 4.10-c.

Les résultats présentés ont été obtenus sur le même spot tout au long des expériences, entouré en orange sur la figure 4.10-c. Des spectres de luminescence obtenus pour ce spot à différents paliers de pression (2,5 GPa et 38 GPa) sont représentés sur la figure 4.7-b, et rappelés sur la figure 4.11-a. Nous allons à présent nous concentrer sur l'évolution de la ZPL du centre NV^- , isolée du reste du spectre (figure 4.11-a). Nous avons également suivi l'évolution de la ZPL pour d'autres spots NV et les résultats obtenus sont similaires.

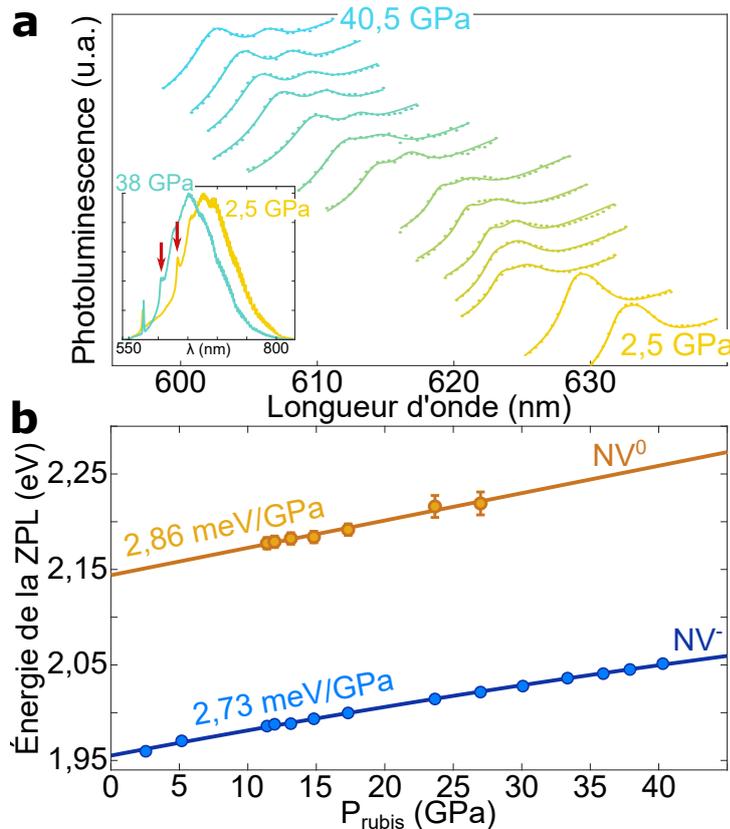


FIGURE 4.11 : Première mesure expérimentale de l'évolution de la ZPL en fonction de la pression. (a) Évolution de la ZPL pour les différents paliers de pression entre 2,5 et 40,5 GPa. On observe un décalage vers les basses longueurs d'onde ainsi que la séparation en deux composantes de la ZPL due à l'effet Jahn-Teller. L'insert rappelle les spectres NV obtenus à 2,5 et 38 GPa et présentés précédemment dans la figure 4.7-b. Les ZPL sont indiquées par une flèche rouge. **(b)** Évolution de la position de la raie ZPL du centre NV en pression, dans les états NV^- et NV^0 (cf. section 1.2.1) jusqu'à 40,5 GPa. Les données relatives au centre NV^0 , plus difficiles à obtenir dans notre configuration, sont ajustées par une équation linéaire de pente 2,86 meV/GPa. Les données pour le centre NV^- sont quant à elles ajustées par une équation parabolique décrite dans le texte.

Pour déterminer la variation de la ZPL du centre dans l'état NV^- , nous avons effectué plusieurs paliers de pression avec notre cellule à enclumes de diamant, sur une gamme de pression

allant de 2,5 GPa à 40,5 GPa, avec un pas d'environ 2 GPa. La figure 4.11 rassemble l'évolution de la ZPL du centre NV^- , isolée du reste de spectre, pour chacun de ces paliers. Nous reviendrons dans la suite sur l'écartement de la ZPL qui est également observé (section 4.3.6). La raie d'émission ZPL est ensuite ajustée par une ou deux fonctions de type Lorentziennes. Dans le cas où la ZPL est séparée en deux composantes, la valeur médiane entre les maxima des deux fonctions Lorentziennes est prise pour indiquer la position de la ZPL.

La figure 4.11-b regroupe les mesures de l'énergie E_{ZPL} obtenues à partir de la longueur d'onde centrale des ZPL pour chaque palier de pression effectué. Ces mesures sont ensuite ajustées par une équation parabolique $E_{ZPL} = a.P^2 + b.P + E_0$, comme cela a été effectué par Lyapin *et al.* [204]. Cet ajustement donne les paramètres suivants sur une plage de pression allant de 2,5 à 40,5 GPa : $a = -9,1 \times 10^{-6}$ eV/GPa², $b = 2,73$ meV/GPa (soit $-0,88$ nm/GPa) et $E_0 = 1,95$ eV (soit $\lambda_{0,NV^-} = 634,2$ nm). Ces résultats sont résumés dans le tableau 4.1.

La création des centres NV par implantation FIB conduit à l'état neutre NV^0 pour une partie minoritaire des centres NV. Nous avons également pu observer la position de la ZPL de l'état neutre NV^0 sur quelques paliers de pression. Ces mesures sont représentées sur la figure 4.11-b, avec un ajustement par une équation linéaire $E_{ZPL} = a.P + E_0$. Cet ajustement donne $a \simeq 2,86$ meV/GPa ($-0,78$ nm/GPa) et $E_0 \simeq 2,14$ eV (soit $\lambda_{0,NV^0} \simeq 579,4$ nm). Les mesures de la position de la ZPL du centre NV^0 sont cependant entachées d'une erreur importante de quelques nanomètres, car la ZPL est très peu contrastée et difficile à déterminer. Ceci est dû à la faible quantité de centres NV^0 présents dans notre échantillon, par comparaison avec la densité des centres NV^- . Les centres NV sont pour environ 70 à 80% d'entre eux dans l'état NV^- [84, 85, 87]. Afin de suivre le comportement de la ZPL du NV^0 sous pression de manière plus précise, nous pourrions utiliser un laser orange qui induit une ionisation des centres NV^- en centre NV^0 [84, 90, 91].

Une deuxième expérience a ensuite été réalisée dans des conditions expérimentales similaires : les centres NV sont implantés par FIB dans l'enclume à une profondeur de 20 ± 4 nm, et un gaz de néon est utilisé comme milieu transmetteur. Ces résultats ont été obtenus avec l'aide de A. Hilberer et M.-P. Adam, doctorant et post-doctorant du groupe de recherche. Nous avons de nouveau mesuré le décalage de la ZPL du centre NV^- sur une gamme de pression allant cette fois-ci de 3 GPa jusqu'à 61 GPa. L'allure de la ZPL et la valeur de E_{ZPL} pour chaque palier de pression sont représentées sur la figure 4.12.

Dans cette deuxième expérience, la pression est calculée à partir du pic de diffusion Raman du diamant dans le proche voisinage des centres NV, selon la procédure détaillée par

Akahama *et al.* [101]. Les données sont ensuite ajustées par une équation parabolique du type $E_{ZPL} = a.P^2 + b.P + E_0$. L'ajustement donne $a = -13,0 \times 10^{-6} \text{ eV/GPa}^2$, $b = 3,28 \text{ meV/GPa}$ ($-1,04 \text{ nm/GPa}$) et enfin $E_0 = 1,945 \text{ eV}$ (soit $\lambda_{0,NV^-} = 637,3 \text{ nm}$). La valeur de E_0 obtenue par l'ajustement des données expérimentales correspond parfaitement à la valeur attendue [76]. Ceci appuie l'exactitude de ces mesures et valide l'ajustement des données par une équation parabolique. La figure 4.12-b montre que les données obtenues lors de la première expérience sont en accord avec l'ajustement issu du deuxième jeu de données pour des pressions supérieures à environ 10 GPa. Il est difficile de stabiliser et de connaître de manière précise la pression dans la CED pour des valeurs inférieures à la dizaine de GPa. En effet, tant que la pression n'a pas atteint une valeur suffisamment élevée, le milieu transmetteur n'est pas encore passé entièrement à l'état solide. Par conséquent, nos résultats sont pertinents dès lors que la pression dépasse environ 10 GPa. De plus, comme nous l'avons évoqué précédemment, de légères modifications expérimentales entre les deux expériences peuvent expliquer la faible différence observée entre les deux évolutions de la figure 4.12-b.

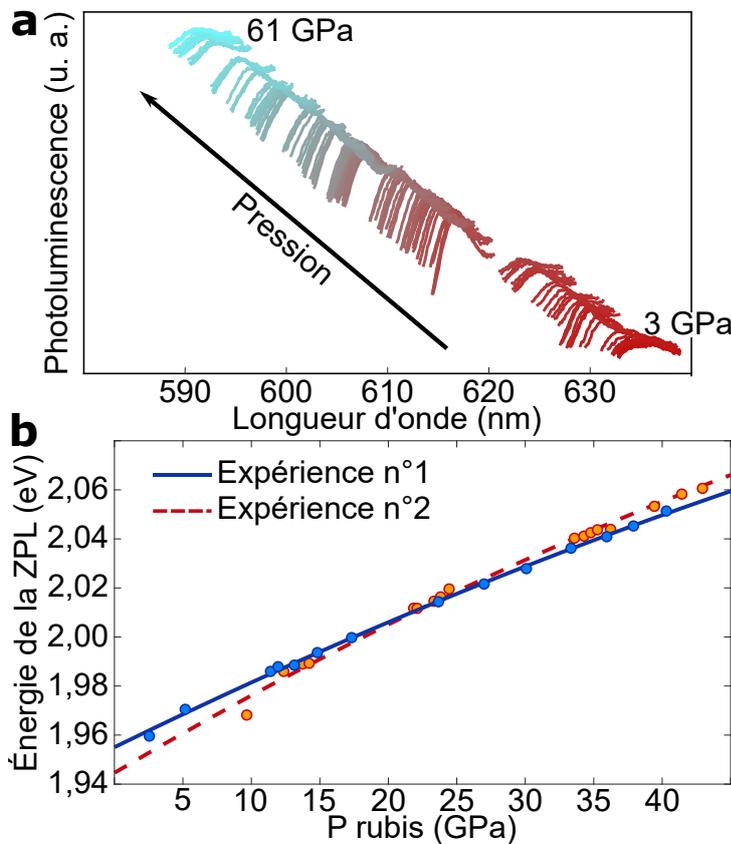


FIGURE 4.12 : Deuxième mesure expérimentale de l'évolution de la ZPL en fonction de la pression. (a) Évolution de l'allure de la ZPL aux différents paliers de pression entre 3 GPa et 61 GPa. On observe le décalage de la ZPL vers les basses longueurs d'onde. (b) Évolution de la position de la raie ZPL du centre NV^- en fonction de la pression, pour les deux expériences de spectroscopie présentées dans cette section. Les données de l'expérience n°1 (figure 4.11-a) sont représentées en bleu, et celles de l'expérience n°2 (figure 4.12-a) en orange. Elles sont ajustées par des équations paraboliques (droite bleue et rouge) dont les coefficients sont explicités dans le texte. On observe une bonne correspondance entre les évolutions associées aux deux expériences pour des pressions supérieures à environ 10 GPa.

4.3.5 Comparaison des différents résultats

Le tableau 4.1 rassemble les conditions ainsi que les lois qui décrivent les déplacements de la ZPL du centre NV⁻ en pression pour les différentes mesures évoquées dans cette section. Il contient également les décalages approximatifs donnés dans la section 4.3.2 en appliquant la théorie des groupes à un système de symétrie C_{3v} [221, 222, 224, 225, 228]. Pour des conditions hydrostatiques, le décalage approximatif de la ZPL est de 4,41 meV/GPa [228]. Pour une contrainte majoritairement uniaxiale, le décalage est de l'ordre de 1,47 meV/GPa [228].

Réf.	Déplacement ZPL (meV/GPa)	Équation	Pression	P max. (GPa)
Davies [228]	$3.a_1 = 4,41$	Linéaire	Hydro.	/
Davies [228]	$a_1 = 1,47$	Linéaire	Uni. (selon z)	/
Kobayashi [206]	5,5	Linéaire	Hydro.	10
Doherty [205]	5,75	Linéaire	Hydro.	40
Lyapin [204]	5,57	Parabolique	Hydro.	52
Romanova [220]	5,2	Linéaire	Hydro.	130
Exp. n°1	2,73	Parabolique	Hydro./uni.	40
Exp. n°2	3,28	Parabolique	Hydro./uni.	61

Tableau 4.1 : Variation en pression de la ZPL du centre NV. Les deux premières lignes correspondent à l'estimation du décalage attendu pour la ZPL sous l'effet d'une pression hydrostatique ou uniaxiale selon l'axe z de l'enclume, en appliquant la théorie des groupes à un défaut de symétrie C_{3v}, et à partir des coefficients (a_1 , a_2 , b et c) déterminés par Davies *et al.* [228] (voir l'équation 4.4). Les déplacements de la ZPL présentés par Kobayashi *et al.*, Doherty *et al.* et Lyapin *et al.* [204–206] correspondent tous les trois à des mesures expérimentales réalisées dans un régime hydrostatique, étant donné que les centres NV se trouvent dans un échantillon de diamant intégré dans la chambre de confinement. Le déplacement calculé par M. Romanova est obtenu théoriquement par calculs *ab initio* dans un régime hydrostatique [220]. Ce tableau intègre également les deux déplacements de la ZPL en pression que nous avons mesurés avec les expériences présentées dans cette section.

La figure 4.13 représente l'évolution de la ZPL associée à ces mesures afin de visualiser leur répartition les unes par rapport aux autres. Nous remarquons que tous les décalages donnés dans la littérature ont une pente proche de celle obtenue à partir de la théorie des groupes pour une pression hydrostatique. Ce qui confirme que ces mesures ont bien été réalisées dans le régime de pression hydrostatiques, comme précisé dans ces références [204–206, 220]. Par contre, le décalage que nous avons mesuré expérimentalement pour les centres NV implantés se trouve

être à mi-chemin entre le décalage attendu pour une pression hydrostatatique et attendu pour une contrainte uniaxiale.

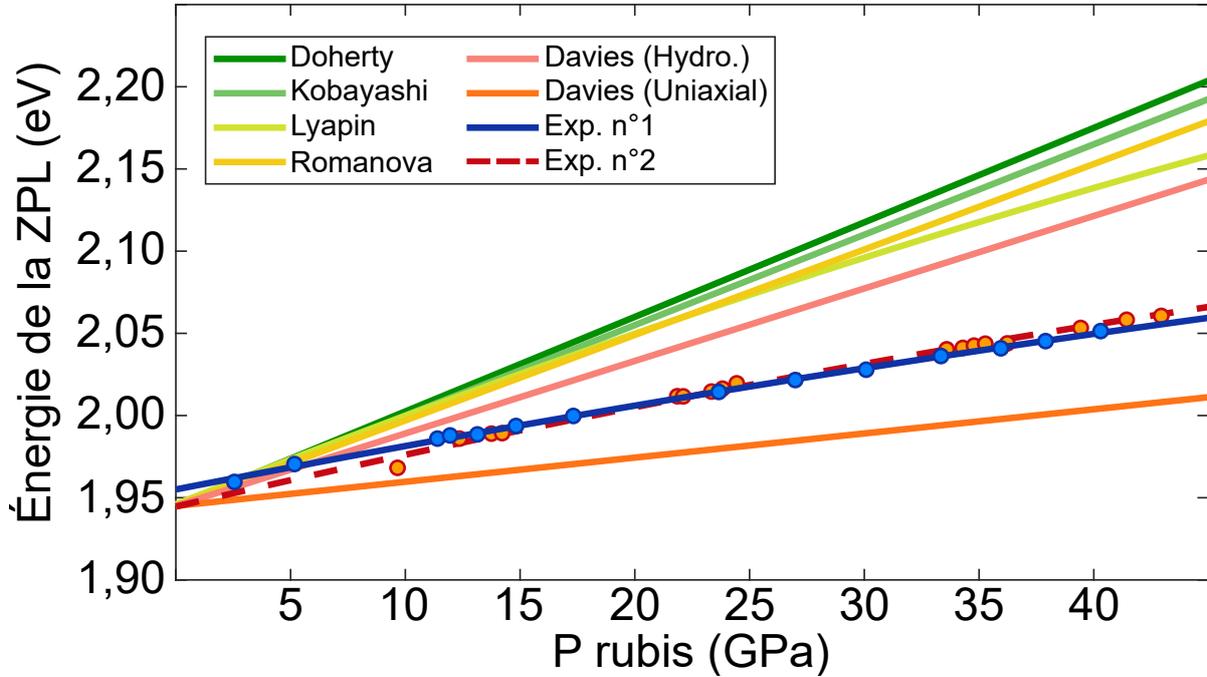


FIGURE 4.13 : Évolutions de la position de la ZPL du centre NV⁻ en fonction de la pression. Différentes évolutions de la position de la raie ZPL du centre NV⁻ en pression. Les évolutions données dans la littérature [204–206] sont représentées avec des nuances de vert. L'évolution calculée théoriquement par M. Romanova est représentée en jaune [220]. Les évolutions estimées pour une pression hydrostatatique ou uniaxiale, en se basant sur la théorie des groupes appliquée à la symétrie C_{3v} [228], sont représentées en rose et en orange. Enfin, les évolutions mesurées expérimentalement avec notre dispositif sont représentées en bleu et en rouge.

Les contraintes subies par les centres NV implantés dans l'enclume sont donc données par le tenseur des contraintes :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{bmatrix} \epsilon P & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix}. \quad (4.7)$$

On considère que les contraintes appliquées selon les axes x et y sont identiques, et sont inférieures à la contrainte appliquée selon l'axe z , qui correspond à l'axe de l'enclume, étant

donné que la pression est appliquée dans l'enclume par la membrane selon l'axe z (voir la figure 4.1-c). Par continuité, cette contrainte selon z et la pression P dans la chambre, supposée être hydrostatique, sont reliées par $P_x = P_y = \epsilon P_z$, avec $\epsilon < 1$. À partir de ce tenseur $\bar{\sigma}$ et de l'équation 4.4, nous pouvons déduire que le décalage de la ZPL est donc $\alpha = (1 + 2\epsilon).a_1.P$. Nous avons mesuré expérimentalement une variation égale à 2,46 meV/GPa, ce qui correspond à $\epsilon = 0,34$. Les contraintes selon les axes x et y sont donc environ égales à 34% de la pression P appliquée dans la chambre. Ce modèle, issu de considérations élémentaires à partir du tenseur des contraintes, permet d'obtenir une première interprétation de la variation de la ZPL mesurée expérimentalement. Cependant, plusieurs paramètres ne sont pas pris en compte, tels que les coefficients non diagonaux du tenseur $\bar{\sigma}$. Obtenir une interprétation plus précise des résultats expérimentaux nécessite de calculer numériquement la position des niveaux d'énergie avec la pression via des calculs quantiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et sur le modèle de Hubbard, comme cela a été effectué au cours du doctorat de M. Romanova [220], mais en prenant en compte à présent des déformations anisotropes de la maille du diamant utilisée pour le calcul *ab initio*.

4.3.6 Levée de dégénérescence du niveau 3E : effet Jahn-Teller

La figure 4.11-a montre que le décalage de la ZPL en pression, que nous avons mesuré lors de la première expérience, s'accompagne d'une séparation de cette dernière en deux composantes. Cette séparation apparaît autour de 13 GPa et s'accroît lorsque la pression augmente. L'évolution des écartements en énergie Δ des deux composantes de la ZPL est présentée sur la figure 4.14. Ils évoluent linéairement avec la pression, avec une pente d'environ 0,25 meV/GPa, soit $-0,09$ nm/GPa.

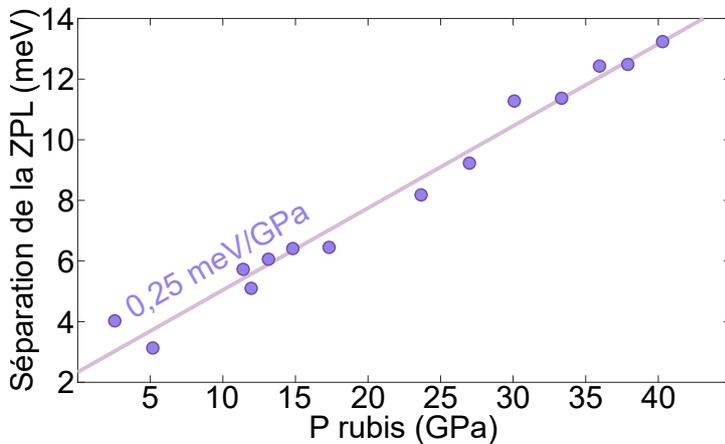


FIGURE 4.14 : Évolution de la séparation de la ZPL en fonction de la pression. Mesure expérimentale de la séparation de la ZPL, notée Δ , obtenue durant la première expérience présentée dans la section précédente (figure 4.11-a). Cette séparation de la ZPL est due à l'effet Jahn-Teller qui lève la dégénérescence du niveau 3E en deux sous-niveaux E_x et E_y .

La séparation de la ZPL peut être interprétée comme la levée de dégénérescence du niveau électronique excité 3E en deux sous-niveaux E_x et E_y , suite à la distorsion géométrique de la

maille du centre NV sous l'effet des contraintes. C'est la conséquence de l'effet Jahn-Teller appliqué à la structure d'énergie du centre NV [232–234]. Elle est observée expérimentalement via l'écartement $\Delta = 2\sqrt{\beta^2 + \gamma^2}$ de la ZPL du centre NV, où β et γ sont non nuls à condition que les contraintes ne soient pas purement hydrostatiques (section 4.3.2).

L'observation d'une raie ZPL à une seule composante montre que le centre NV est soumis à un régime de pression hydrostatique qui conserve la symétrie intrinsèque du défaut ponctuel [221]. C'est le cas par exemple pour l'évolution de la ZPL enregistrée lors de la deuxième expérience présentée ici (figure 4.12-a). Cependant, nous avons observé au sein d'une même cellule une ZPL unique ou au contraire séparée en deux composantes en fonction de la localisation des centres NV implantés, comme cela est illustré sur la figure 4.15.

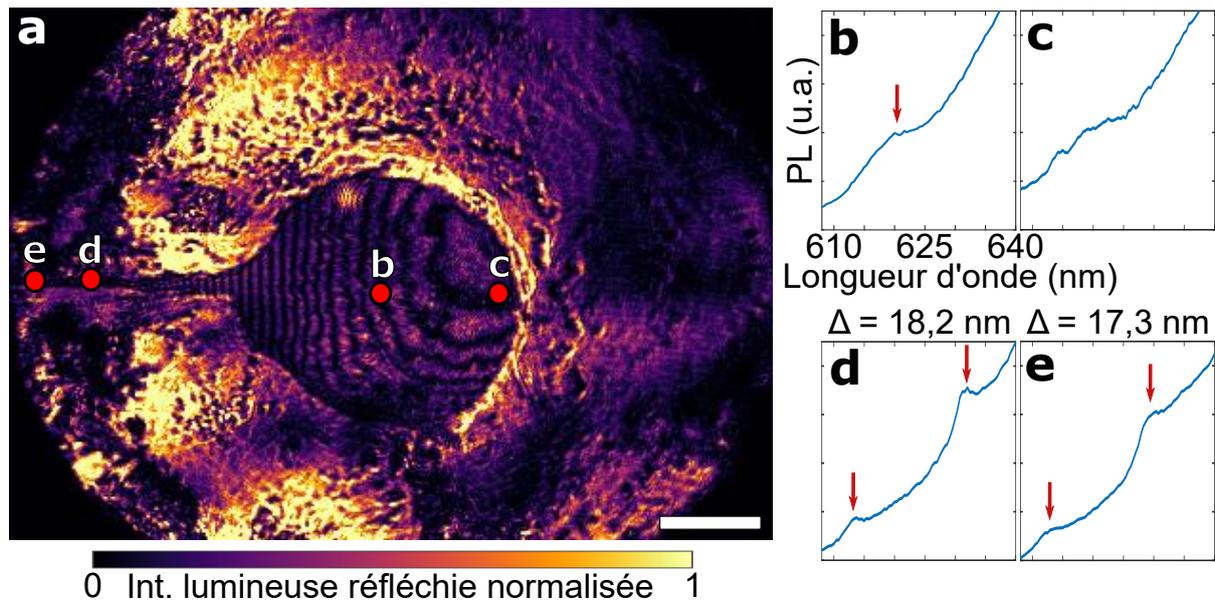


FIGURE 4.15 : Cartographie de la séparation de la ZPL dans la cellule. (a) Image obtenue par réflexion au niveau de la chambre de confinement de la CED (barre d'échelle = 50 μm). On distingue en doré le joint métallique fendu. La surface de l'enclume de diamant, où sont implantés les centres NV, est visible à travers le trou dans le joint. On observe des franges d'interférences en coin d'air entre les surfaces des deux enclumes. Cette image a été obtenue à une pression de 31 GPa. (b) ZPL des centres NV situés au centre de la chambre de confinement, indiqué par le point b sur l'image (a). On observe une ZPL unique (repérée par une flèche rouge) à 618,2 nm qui correspond au régime hydrostatique. (c) ZPL des centres NV situés sous le cristal de rubis, indiqué par le point c sur l'image (a). La ZPL est séparée en deux composantes créées par les contraintes anisotropes induites par le cristal de rubis. (d, e) ZPL des centres NV situés sous la fente du joint, indiqués par les points d et e sur l'image (a). Il apparaît une importante séparation Δ de la ZPL de presque 20 nm, qui révèle des contraintes dans la fente du joint très éloignées du régime hydrostatique. Ces spectres ont été obtenus à une pression de 28 GPa.

Les centres NV se trouvant au centre du trou dans le joint sont essentiellement dans le régime hydrostatique (figure 4.15-b). Tandis que les centres NV proches de la fente du joint présentent une ZPL à deux composantes et sont donc soumis à des contraintes anisotropes non hydrostatiques (figure 4.15-d et e). On observe le même effet sur la ZPL des centres NV implantés se trouvant juste en dessous des cristaux micrométriques présents dans la chambre de confinement (figure 4.15-c), tels que les microcristaux de rubis (d'environ $5 \mu\text{m}$ de diamètre), ou les microcristaux d'échantillons magnétiques [187] (d'environ $50 \mu\text{m}$ de diamètre).

Ainsi, le centre NV apporte une mesure directe de la pression qu'il ressent, via la position de sa ZPL. Mais, il nous renseigne également sur la nature des contraintes qu'il subit (contraintes hydrostatiques ou anisotropes), grâce à la mesure de l'écartement Δ de la ZPL. Le centre NV est donc un parfait candidat pour jouer le rôle de capteur de pression, afin de déduire, d'une simple mesure de son spectre de luminescence, la cartographie du champ de contraintes appliqué au sein de la cellule à enclumes de diamant.

4.3.7 Conclusion

Nous avons étudié dans cette section l'évolution avec la pression de la luminescence du centre NV. Les expériences ont été réalisées avec des centres NV implantés dans les enclumes, à l'inverse des expériences présentées dans la littérature où les centres NV se situaient dans des échantillons de diamant placés dans la chambre de confinement et étaient donc soumis à une pression supposée hydrostatique [204–206]. Les résultats obtenus diffèrent de ceux présentés dans la littérature, justifiant ainsi la nécessité d'étudier la spectroscopie des centres NV dans cette configuration expérimentale, où ces derniers sont utilisés comme capteurs magnétiques *in situ*. Les centres NV implantés dans l'enclume sont soumis à des contraintes anisotropes, avec une composante plus forte le long de l'axe de l'enclume. Nous avons mesuré un déplacement de la raie ZPL avec la pression d'environ $2,73 \text{ meV/GPa}$ (soit $-0,88 \text{ nm/GPa}$). Ce déplacement nous sert d'étalon pour déduire la valeur de la pression au niveau du centre NV à partir de la position de sa ZPL. Cela nous permet ainsi d'utiliser le centre NV comme un capteur de pression et de champ magnétique *in situ*. La séparation en deux composantes de la ZPL permet également d'observer l'existence de contraintes anisotropes grâce à une mesure de luminescence du centre NV.

Les résultats présentés dans cette section font également apparaître d'autres modifications induites par la pression. Tout d'abord, l'excitation des centres NV par un laser vert à la longueur d'onde de 532 nm est optimale à pression ambiante [90]. Mais, le décalage du spectre d'absorption du centre NV avec la pression nécessite d'utiliser un faisceau d'excitation de plus faible

longueur d'onde afin de continuer à exciter de manière optimale le centre NV. Nous sommes actuellement toujours en train de mener l'étude visant à quantifier l'excitation optimale des centres NV sous pression, en particulier via la compréhension du mécanisme de polarisation optique du spin en fonction de la pression (section 1.2.3).

Une autre perspective très intéressante pour la compréhension du comportement physique du centre NV à haute pression concerne l'étude de l'évolution sous pression de la raie infrarouge, émise lors de la transition ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ (cf. figure 4.7-a, qui est rappelée sur la figure 4.16). Cette transition est en effet impliquée dans le processus de polarisation optique du spin, qui mène à l'obtention des spectres ODMR. Nous avons déjà observé cette transition infrarouge, centrée à 1042 nm à pression ambiante (figure 4.16). L'intensité de cette raie reste très peu intense et donc difficile à mesurer. Pour pouvoir l'observer, il est nécessaire d'utiliser un échantillon de diamant très fortement dopé en centres NV. Nous avons eu recours à un diamant dopé en volume avec une densité de $5 \times 10^6 \text{ NV} \cdot \mu\text{m}^{-3}$ pour obtenir le spectre présenté sur la figure 4.16. Une perspective d'expérience à développer, pour poursuivre l'étude sur le comportement des niveaux d'énergie du centre NV, consiste à observer la raie infrarouge issue d'un échantillon de diamant fortement dopé de taille micrométrique, placé dans la chambre de confinement, ou issue directement d'enclumes de diamant très fortement dopées en centre NV, afin de pouvoir ensuite suivre l'évolution de cette raie avec la pression.

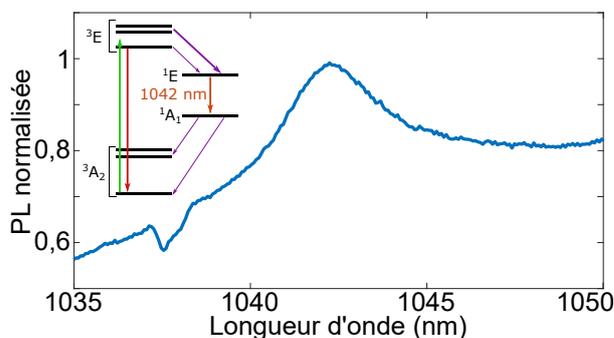


FIGURE 4.16 : Raie de la transition infrarouge ${}^1E \rightarrow {}^1A_1$. La raie est centrée à la longueur d'onde de 1042 nm à pression ambiante. Son intensité, de très faible amplitude, nécessite d'utiliser un échantillon de diamant très fortement dopé en centres NV. La structure d'énergie du centre NV (figure 4.7-a) est rappelée dans l'insert de la figure.

4.4 Spectroscopie des centres SiV et GeV en fonction de la pression

4.4.1 Propriétés des centres SiV et GeV

En parallèle des expériences portant sur les centres NV pour la magnétométrie, nous avons également étudié le comportement en fonction de la pression d'autres centres colorés du diamant : les centres SiV et GeV. Ces défauts correspondent au remplacement d'un atome de

carbone de la maille du diamant par un atome de silicium ou de germanium issu du groupe IV de la classification périodique [235–239]. Cette impureté est liée à deux lacunes sur des sites adjacents de la maille cristalline (figure 4.17-a). La structure cristallographique de ces centres présente une symétrie D_{3d} , qui possède une propriété d’inversion par rapport à la position de l’atome de Si ou de Ge [237, 240, 241].

En comparaison avec le centre NV, ces centres ont la particularité de présenter une raie ZPL fine, située à la longueur d’onde de 738 nm et de largeur d’environ 0,7 nm à température ambiante pour le centre SiV [235, 242], et située à la longueur d’onde de 602 nm pour le centre GeV [238, 243]. Ces centres possèdent également un faible couplage électron-phonon [242]. Il y a donc très peu de luminescence dans la bande satellite de phonons (PSB), environ 80% de l’émission se situe dans la ZPL à température ambiante [242] (figure 4.17-b). Un intérêt majeur des centres SiV et GeV est lié à leur symétrie d’inversion. Une perturbation parasite (par exemple un champ électrique) n’a pas d’effet au premier ordre sur leurs niveaux d’énergie. Les raies ZPL sont ainsi beaucoup plus stables pour les centres SiV et GeV, que pour les centres NV [244].

La structure des niveaux d’énergie du centre SiV est représentée sur la figure 4.17-d. Les niveaux fondamental et excité sont dégénérés par effet Jahn-Teller [244]. Les quatre sous-niveaux sont issus du couplage spin-orbite du centre SiV et possèdent un spin $S = 1/2$. On observe donc, sur le spectre obtenu à très basse température ($\simeq 4$ K) (figure 4.17-e), quatre raies de luminescence associées aux quatre sous-niveaux de la structure fine du SiV [245].

De nombreuses études ont tiré profit de la structure fine du centre SiV, résolue à basse température et en présence d’un champ magnétique, afin de réaliser un piégeage cohérent de population (CPT pour *coherent population trapping*) dans un système en lambda choisi parmi les huit sous-niveaux sur la figure 4.17-d [78, 246]. Le centre SiV est alors piégé dans un état noir où il cesse d’interagir avec les photons incidents des faisceaux laser accordés sur la transition en lambda. En jouant sur le désaccord d’un des lasers, ou sur le spin du centre SiV, il est possible de faire osciller de façon cohérente ce défaut entre l’état noir et brillant. Ce dernier peut donc être utilisé comme un bit quantique, contrôlable par une interaction spin-photon [23, 72, 72, 247]. Le centre GeV possède lui aussi des propriétés similaires [77]. Cependant, les transitions dues aux phonons limitent le temps de vie de l’état noir créé par CPT. Plusieurs études ont permis d’augmenter la durée de vie de cet état noir en jouant sur les contraintes locales appliquées par la maille du diamant sur le défaut [71, 235, 248]. Dans ces expériences, les pressions appliquées sont de l’ordre de quelques GPa. Dans cette section, nous étudierons expérimentalement l’effet de pressions considérablement plus importantes sur la structure des niveaux d’énergie des centres SiV et GeV. Un des objectifs à long terme serait d’écarter suffisamment les sous-niveaux

d'énergie du centre SiV avec la pression, et à une température de quelques kelvins, afin de faire disparaître le couplage entre ces sous-niveaux et la population thermique de phonons.

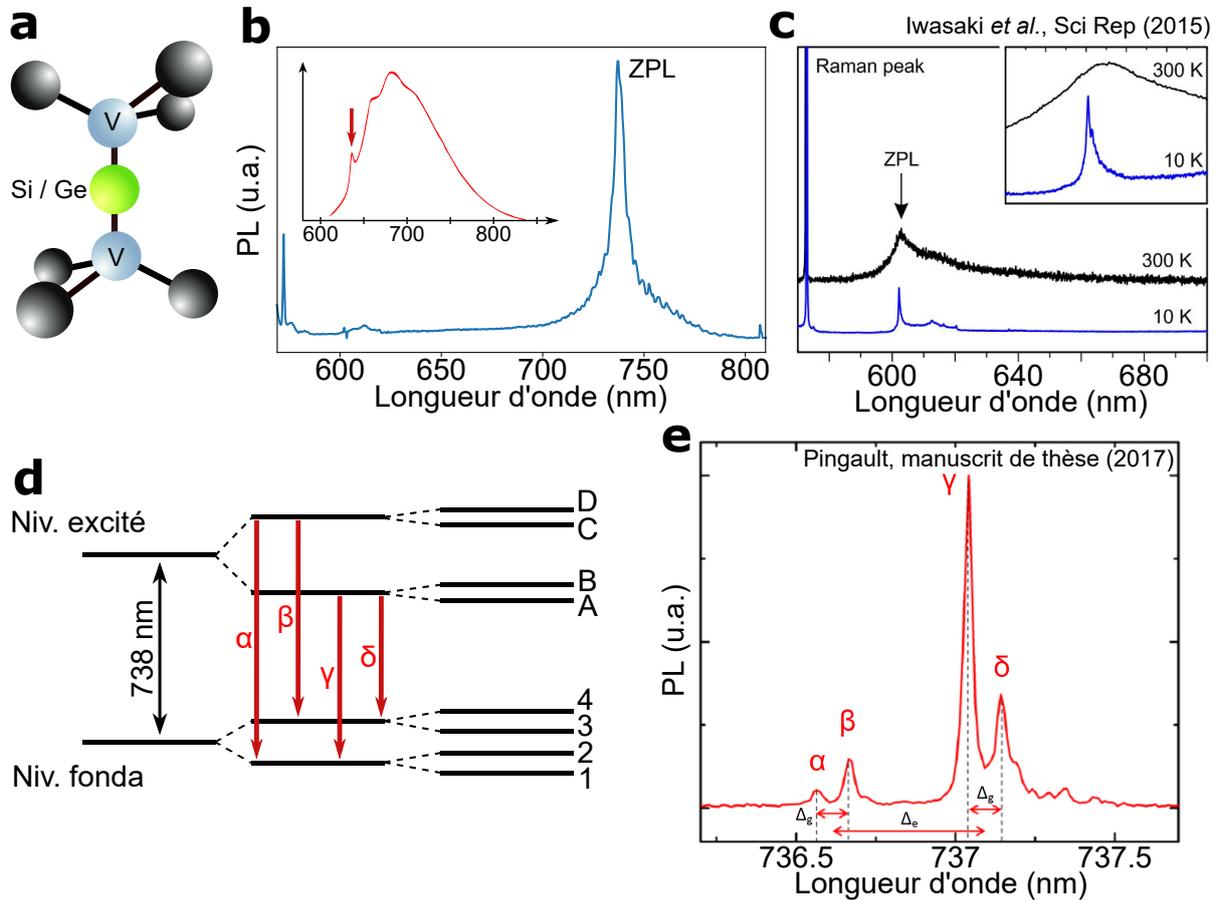


FIGURE 4.17 : Centres SiV et GeV du diamant. (a) Géométrie de ces défauts ponctuels associés à la symétrie D_{3d} . L'impureté de Si ou de Ge est liée à deux lacunes alignées selon l'axe cristallographique [111]. (b, c) Spectres optiques du centre SiV et GeV avec une raie ZPL intense aux longueurs d'onde respectives de 738 nm et 602 nm. L'insert de la figure (b) représente la luminescence du centre NV à température ambiante, où la ZPL est indiquée par une flèche. (d) Structure des niveaux d'énergie du centre SiV. Les niveaux fondamental et excité sont constitués de deux sous-niveaux séparés de 260 GHz et 50 GHz respectivement. Chaque sous-niveau possède un spin électronique $S = 1/2$. À température ambiante, cette structure se rassemble en un seul pic de luminescence en raison de l'élargissement des raies d'émission dû au couplage avec les phonons. À une température d'environ 4 K, l'application d'un champ magnétique extérieur **B** sépare chaque sous-niveau en deux par effet Zeeman sur le spin électronique $S = 1/2$, menant ainsi aux huit niveaux d'énergie (notés de 1 à 4 et de A à D). (e) Spectre optique du centre SiV obtenu à très basse température (4 K) et sans champ magnétique. Ce spectre est extrait de la référence [235]. L'élargissement spectral dû aux phonons est fortement réduit, faisant apparaître la structure de raies correspondant aux quatre transitions α , β , γ et δ de la figure (d).

4.4.2 Nanodiamants dopés en centres SiV et GeV

Afin d'étudier l'évolution des niveaux d'énergie des centres SiV et GeV en fonction de la pression, nous avons utilisé des nanodiamants dopés en SiV et GeV qui ont été placés à l'intérieur d'une cellule à enclumes de diamant. Les nanodiamants dopés utilisés ont été synthétisés par M. De Feudis *et al.* au laboratoire LSPM (Villetaneuse, France) selon le processus décrit dans la référence [249]. Les nanodiamants sont synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *chemical vapor deposition*) assisté par plasma. Cette technique permet d'obtenir des nanodiamants monocristallins avec des facettes bien définies [250]. Les nanodiamants synthétisés sont représentés sur les images de la figure 4.18, obtenues par microscopie électronique à balayage (SEM pour *scanning electron microscopy*) et en transmission (TEM pour *transmission electron microscopy*).

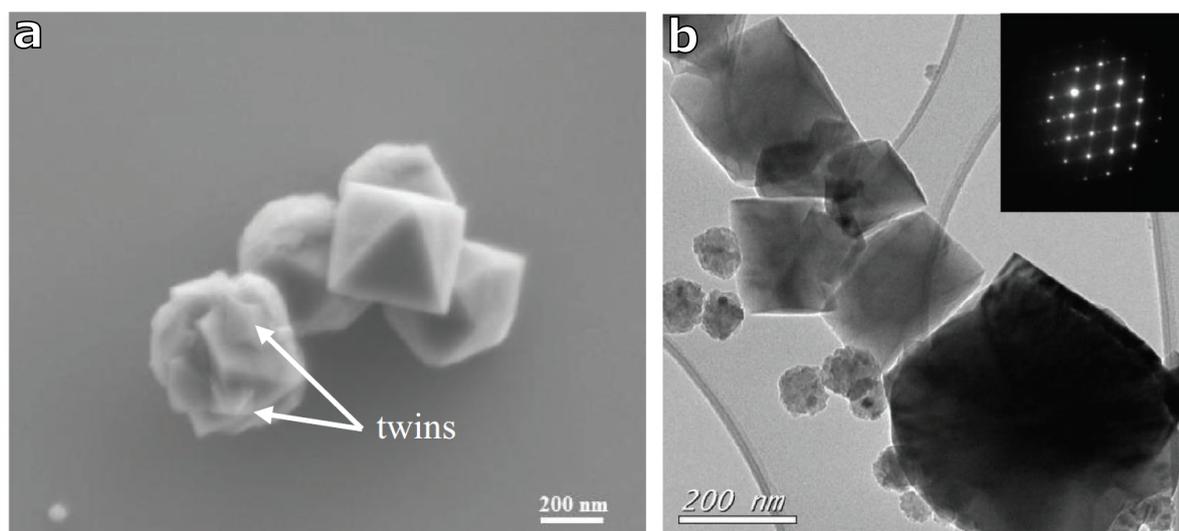


FIGURE 4.18 : Nanodiamants dopés en centres SiV et GeV. (a) Image obtenue par microscopie électronique à balayage (SEM) mettant en évidence les faces cristallographiques bien définies des nanodiamants obtenus par CVD. Certains nanodiamants présentent cependant des facettes identiques et moins bien définies (indiquées par le terme de *twins* sur la figure). (b) Image obtenue par microscopie électronique en transmission (TEM) des nanodiamants. L'insert montre la figure de diffraction des électrons associée à l'image TEM prise sur un nanodiamant. Le spectre discret révèle la nature monocristalline de ces nanodiamants [251]. Ces images sont extraites de la référence [249].

De plus, M. De Feudis *et al.* ont montré qu'il était possible de réaliser un dopage contrôlé en centres SiV et GeV lors de la croissance des nanodiamants, et ce sans que l'application d'opérations de post-traitement (recuit thermique, irradiation, nettoyage chimique) ne soit nécessaire, simplifiant ainsi le procédé expérimental [249]. Le dopage est obtenu en plaçant un cristal micro-métrique de Si ou de Ge à proximité des nanodiamants. Leurs atomes sont arrachés par le

plasma du réacteur. Cette source solide permet de limiter la quantité d'impuretés non désirées introduites dans le diamant par rapport à un dopage par phase gazeuse [252]. L'ajout de gaz de N_2 et de O_2 lors de la croissance des nanodiamants permet de contrôler précisément la quantité des centres colorés SiV et/ou GeV créés dans les nanodiamants.

En suivant ce protocole, M. De Feudis *et al.* ont ainsi obtenu une grande quantité de nanodiamants, de 200 à 400 nm de diamètre, contenant chacun une multitude de centres SiV ou GeV. Les nanodiamants sont ensuite dispersés dans une solution d'éthanol. La figure 4.19 montre le spectre de luminescence d'un nanodiamant dopé en centres SiV, et le compare à celui d'un spot de centres SiV créés par implantation dans un échantillon monocristallin de diamant.

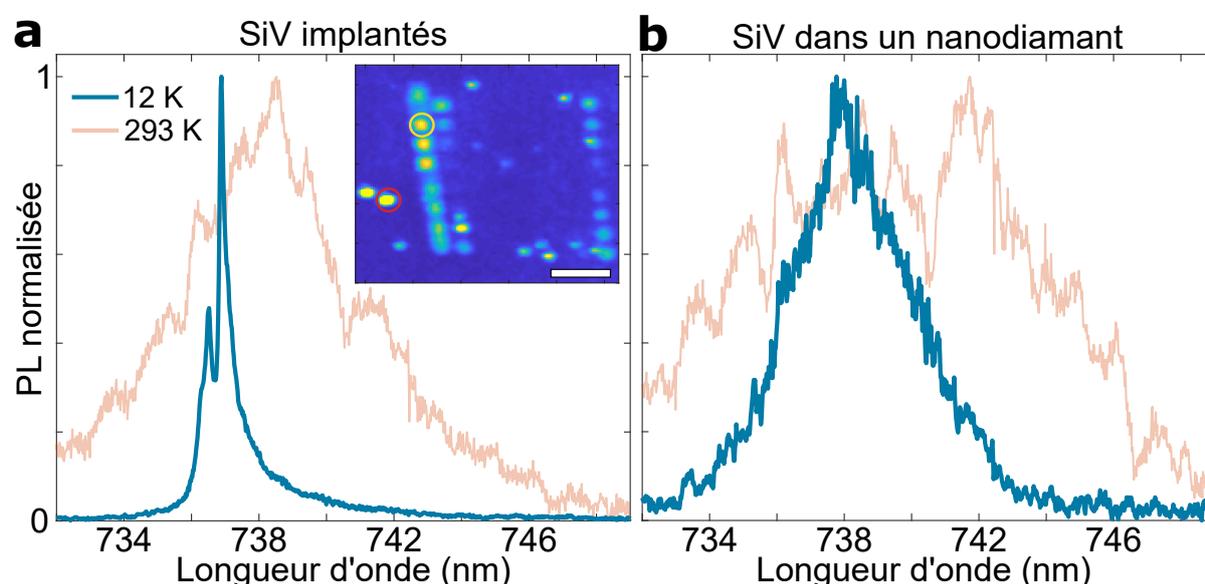


FIGURE 4.19 : Spectres SiV dans différentes mailles de diamant. (a) Spectres obtenus sur des centres SiV implantés directement dans un échantillon massif de diamant, à température ambiante (293 K) et à basse température (≈ 12 K). Le spot de centres SiV implanté utilisé est entouré en jaune sur la figure en insert. Cette dernière représente la carte de PL émise par les centres SiV implantés dans un bloc de diamant et par les centres SiV présents dans les nanodiamants déposés au-dessus du bloc de diamant (barre d'échelle = $15 \mu\text{m}$). On observe à basse température deux composantes de la structure fine du centre SiV (cf. figure 4.17-e), qui restent encore mal résolues. (b) Spectre obtenu sur les centres SiV présent dans un nanodiamant, à température ambiante (293 K) et à basse température (≈ 12 K). Le nanodiamant a été obtenu par la méthode décrite dans la section 4.4.2. Il est entouré en rouge sur la carte de PL. Les contraintes présentes dans le nanodiamant causent un élargissement spectral qui ne permet pas d'observer la structure fine des sous-niveaux, même à basse température. Ces spectres ont été obtenus à pression ambiante.

Les centres SiV sont implantés par un faisceau FIB, à quelques dizaines de nanomètres de profondeur, avec une énergie d'implantation de 15 à 30 keV. L'implantation est réalisée par la

compagnie *Orsay Physics*. Les spots circulaires de SiV implantés possèdent un diamètre de 3 μm . Nous avons déposé des nanodiamants dopés en SiV, synthétisés par M. De Feudis *et al.* [249], sur l'échantillon de diamant contenant les spots de SiV implantés (insert de la figure 4.19-a). Pour les spectres de luminescence des centres SiV présents dans des nanodiamants, un élargissement de la raie ne permet pas d'observer la structure fine des sous-niveaux, même à basse température (figure 4.19-b). Cet élargissement inhomogène est dû aux contraintes mécaniques présentes dans les nanodiamants. Nous avons cependant pu observer, à basse température, deux composantes de la structure fine sur le spectre de luminescence des centres SiV directement implantés dans l'échantillon monocristallin de diamant (figure 4.19-a).

4.4.3 Résultats expérimentaux

Afin d'étudier le comportement optique des centres SiV et GeV en fonction de la pression, nous avons dispersé une goutte d'environ 1 μL de chacune des solutions de nanodiamants [249], sur la tête de deux enclumes de diamant différentes. Les enclumes ont été choisies avec des têtes de diamètre 100 μm afin d'atteindre des pressions supérieures à 100 GPa. Ces enclumes sont ensuite intégrées à une CED (figure 4.20-a). Les nanodiamants dopés en SiV ou GeV se situent donc au sein de la chambre de confinement et sont soumis à une pression hydrostatique. Cette cellule est placée dans le montage de microscopie confocale décrit précédemment, afin d'observer la luminescence des centres SiV et GeV présents dans un nanodiamant unique. Un spectrographe permet de suivre l'évolution des spectres de luminescence des centres en fonction de la pression. Les nanodiamants sont répartis dans la chambre de confinement, et s'accumulent sur les bords du joint (figures 4.20-b et c). Un cristal micrométrique de rubis est utilisé comme jauge de pression dans la chambre [213]. Cependant, comme nous l'avons souligné précédemment (figure 4.8), la luminescence émise par le rubis chute rapidement avec la pression, et peut être difficilement exploitée dans notre configuration pour des pressions supérieures à environ 80 GPa. Au-delà de cette valeur, la position du pic de diffusion Raman du diamant nous a permis d'en déduire la pression, en suivant la méthode développée dans la référence [101]. Que l'on utilise la luminescence du rubis ou la diffusion Raman du diamant, la pression mesurée par ces deux diagnostics correspond à la pression au niveau de la chambre de confinement, dans laquelle se trouvent les nanodiamants de SiV ou de GeV. Les expériences que nous allons décrire ont été réalisées à température ambiante.

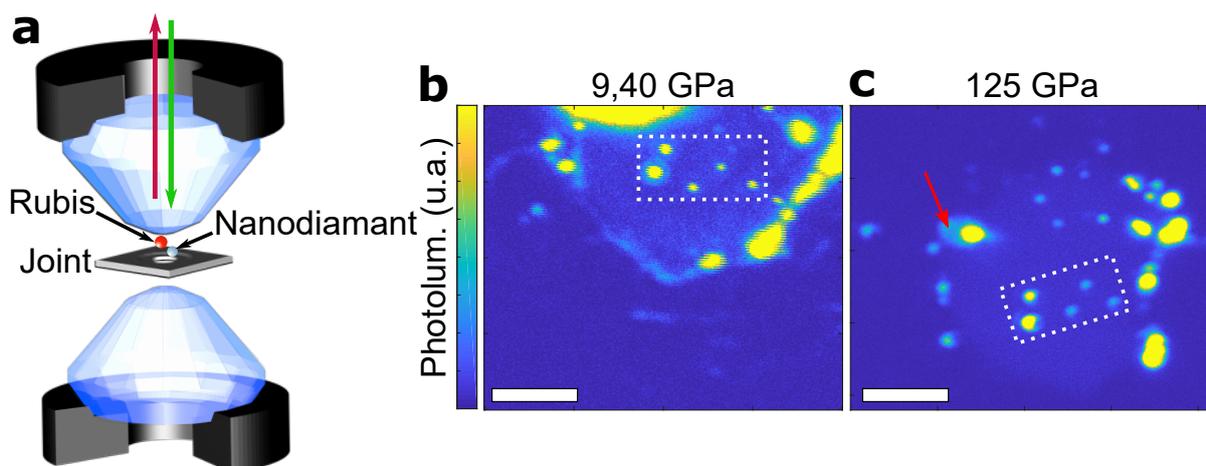


FIGURE 4.20 : Dispositif expérimental pour l'étude des centres SiV et GeV sous pression. (a) Schéma de la CED utilisée. Un cristal de rubis est utilisé comme jauge de pression. On effectue un dépôt de nanodiamant contenant des centres SiV ou GeV en solution sur la tête d'une des deux enclumes. Les centres SiV et GeV sont excités, avec un laser aux longueurs d'onde respectives de 532 nm (centre SiV) et 405 nm (centre GeV), puis leur luminescence est collectée. (b, c) Carte de PL des nanodiamants dopés en centres SiV, présents dans la chambre de confinement, à 9,40 GPa, 125 GPa (barre d'échelle = 10 μm). Les nanodiamants s'accumulent particulièrement sur les bords du trou percé dans le joint. L'encadré en blanc délimite la même zone sur les deux cartes. On peut également observer la luminescence du microcristal de rubis sur la figure (c). Ce signal est très intense à 9,40 GPa mais devient très faible à 120 GPa. La position du cristal de rubis est indiquée par une flèche rouge.

Résultats obtenus pour les centres SiV

Nous avons atteint une pression de 180 GPa lors de la première expérience réalisée avec les centres SiV, et une pression de 120 GPa lors de la deuxième expérience réalisée avec les centres GeV. À notre connaissance, il s'agit de la première étude expérimentale du comportement du centre GeV en fonction de la pression. Nous pouvons trouver dans la littérature quelques études réalisées sur le centre SiV en fonction de la pression, comme par exemple l'expérience menée par S. Meesala *et al.* [71] à 4 K afin de contrôler l'interaction spin-orbite du centre SiV grâce à la flexion d'une tige en diamant. La pression appliquée, de l'ordre du GPa, reste très faible par rapport à celle que nous avons atteinte. S. G. Lyapin *et al.* [204] ont également étudié expérimentalement l'évolution de la luminescence du centre SiV en pression, à température ambiante et à 80 K, sans résoudre les quatre composantes de la structure fine, et jusqu'à une pression de 51 GPa. Ils ont observé un déplacement de la ZPL qui suit une évolution parabolique, du type $E_{ZPL} = E_0 + a.P + b.P^2$ avec $a \simeq 1,05$ meV/GPa, soit environ -0,46 nm/GPa. S. Lindner *et al.* [253] ont également simulé par des calculs *ab initio* le déplacement de la ZPL du centre SiV soumis à une pression hydrostatique jusqu'à 5 GPa. Ils ont obtenu une évolution linéaire avec une pente de 1,4 meV/GPa, soit -0,60 nm/GPa. Les expériences présentées dans cette section sont donc inédites dans le régime de pression que nous avons exploré, supérieur à la centaine de GPa.

La figure 4.21-a représente les spectres enregistrés pour chaque palier de pression, effectués jusqu'à 180 GPa pour le même nanodiamant renfermant des centres SiV. Nous pouvons y observer la ZPL du centre SiV. La raie est ajustée par une fonction lorentzienne, afin d'en déduire sa largeur ainsi que la position du maximum. On remarque que la ZPL des centres SiV s'élargit avec la pression. L'évolution de la largeur de la ZPL est représentée sur la figure 4.21-c. La figure 4.21-b représente l'évolution de la position centrale de la ZPL avec la pression. Nous avons ajusté cette évolution soit par une loi parabolique, comme effectué par S. G. Lyapin *et al.* [204], soit par une loi exponentielle. L'évolution exponentielle conduit à un meilleur ajustement de nos données expérimentales. Nous obtenons donc une équation du type $E_{ZPL} = a.e^{-\frac{P}{b}} + c$ avec $a = -82,75$ meV, $b = 75$ GPa et $c = 1,764$ eV. Nous retrouvons donc les valeurs attendues à pression ambiante $E_0 = a + c = 1,68$ eV, soit $\lambda_{0, SiV} = 737,1$ nm. De plus, l'évolution du maximum de la ZPL, sur la gamme allant jusqu'à 50 GPa, correspond parfaitement à l'évolution donnée par S. G. Lyapin *et al.* [204].

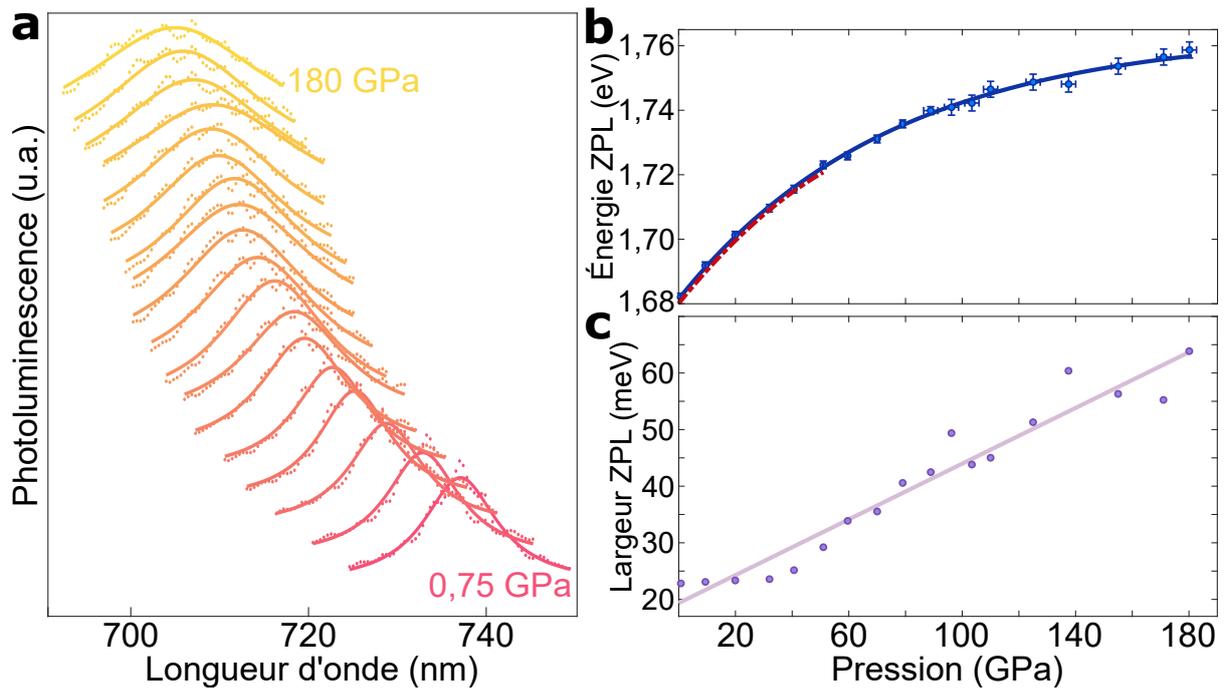


FIGURE 4.21 : Luminescence du centre SiV dans un nanodiamant en fonction de la pression. (a) Évolution de la luminescence d'un ensemble de centres SiV contenus dans un nanodiamant. Les spectres sont enregistrés pour des paliers de pression compris entre 0,75 GPa et 180 GPa. On observe le décalage de la ZPL vers les basses longueurs d'onde (i.e. hautes énergies), ainsi que l'élargissement de la raie avec la pression. (b) Évolution de l'énergie de la ZPL jusqu'à 180 GPa. Les données sont ajustées par une loi exponentielle. La courbe en pointillé rouge correspond à l'évolution de la ZPL mesurée expérimentalement dans la référence [204] jusqu'à la pression de 51 GPa. (c) Évolution de la largeur de la raie ZPL jusqu'à la pression de 180 GPa.

Résultats obtenus pour les centres GeV

Nous avons également réalisé une seconde expérience similaire à celle sur les centres SiV, mais avec des nanodiamants dopés en centres GeV. Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus avec l'aide de M. Chipaux, post-doctorant du groupe, en suivant le même protocole que pour les expériences SiV. Tout comme pour l'expérience précédente réalisée avec des centres SiV, les centres GeV sont présents dans des nanodiamants placés dans la chambre de confinement de la CED. Ils sont donc soumis à une pression hydrostatique. Cette expérience a été réalisée jusqu'à une pression de 120 GPa. La ZPL des centres GeV est ajustée par une fonction lorentzienne. La figure 4.22-b reporte l'évolution de la position du maximum de la ZPL en énergie, et en fonction de la pression mesurée dans la chambre de confinement. L'évolution est ajustée par une loi exponentielle du type $E = a.e^{-\frac{P}{b}} + c$ avec $a = -340$ meV, $b = 70$ GPa et $c = 2,37$ eV. Nous retrouvons la valeur attendue à pression ambiante $E_0 = a + c = 2,03$ eV, soit environ $\lambda_{0,GeV} = 602$ nm. L'évolution de la ZPL du centre GeV est donc sensiblement différente de celle mesurée pour le centre SiV. Nous reviendrons sur cette différence dans le paragraphe suivant.

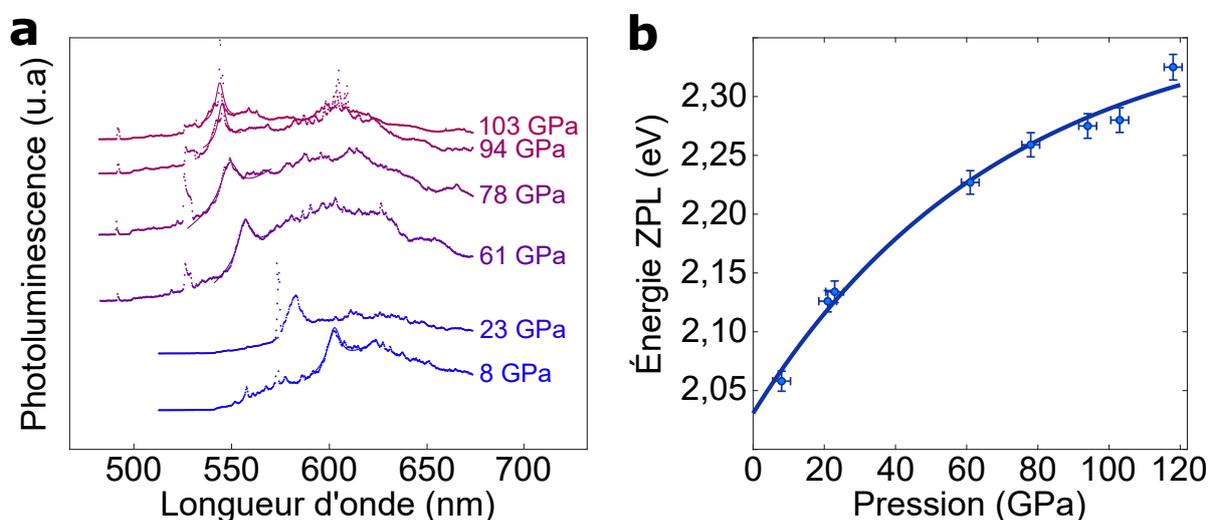


FIGURE 4.22 : Luminescence du centre GeV dans un nanodiamant en fonction de la pression.

(a) Évolution de la luminescence d'un ensemble de centres GeV contenus dans un nanodiamant. Les spectres sont enregistrés pour des paliers de pression compris entre 8 GPa et 103 GPa. On observe le décalage de la ZPL vers les basses longueurs d'onde (i.e. hautes énergies). (b) Évolution de l'énergie de la ZPL du centre GeV en fonction de la pression, jusqu'à une valeur maximale de 120 GPa. La pression est déduite à partir du pic de diffusion Raman du diamant. Les mesures de la position de la ZPL sont ajustées par une loi exponentielle.

4.4.4 Modélisation par calculs *ab initio*

Nous pouvons penser que les évolutions des ZPL des centres SiV et GeV dépendent directement de l'équation d'état du diamant, qui donne l'évolution du paramètre de maille du cristal en fonction de la pression [219]. Nos résultats ont donc motivé des spécialistes des méthodes de calcul *ab initio* : A. Alkauskas et L. Razinkovas du *Center for Physical sciences and technology* (Vilnius, Lituanie) ainsi que A. Gali et G. Thiering du *Wigner Research Centre for Physics* (Budapest, Hongrie). Ils ont simulé les effets de la pression transmise par la maille du diamant sur la ZPL des centres SiV et GeV en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [95], évoquée précédemment (section 4.3.3). Cette théorie permet de déterminer *ab initio* la densité électronique des centres SiV et GeV à l'échelle atomique, en prenant en compte la déformation de la maille du diamant due à la pression appliquée. Les évolutions de l'énergie de la ZPL ainsi calculées sont représentées sur la figure 4.23 :

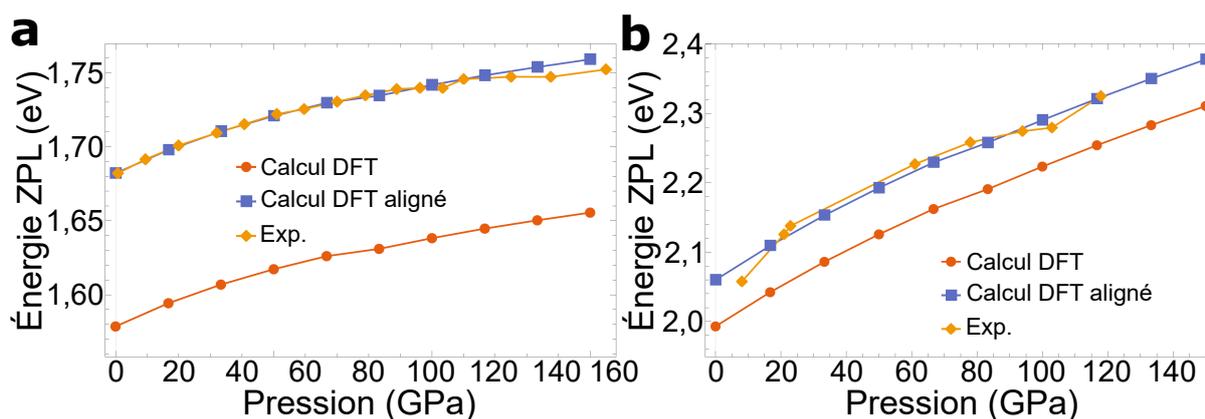


FIGURE 4.23 : Calculs *ab initio* sur l'évolution de la ZPL des centres SiV et GeV en fonction de la pression. (a, b) Résultats des calculs *ab initio*, obtenus par les équipes de A. Alkauskas et de A. Gali, qui prédisent la position en énergie de la ZPL du centre SiV, GeV à différents paliers de pressions. Ces résultats sont représentés en orange. Les résultats expérimentaux mesurés dans la section précédente sont représentés en jaune. On observe un décalage entre les deux courbes. Un ajustement est réalisé sur la valeur du gap du diamant pour accorder la position de la ZPL calculée sur sa valeur expérimentale. On observe alors une parfaite superposition entre nos données expérimentales et les résultats théoriques obtenus par calculs *ab initio* suite à cet ajustement (courbe bleue).

Les évolutions calculées présentent un décalage par rapport aux évolutions mesurées expérimentalement, d'environ 100 meV pour le centre SiV et 50 meV pour le centre GeV. Ce décalage est dû à la différence des méthodes de DFT pour déterminer le gap du semi-conducteur. Il est ainsi légitime de renormaliser la valeur du gap donnée par le calcul à celle connue pour le diamant (soit 5,5 eV). En pratique, cette renormalisation revient à ajuster la position de la ZPL déterminée par le calcul à pression nulle sur sa valeur de référence (soit 738 nm pour le centre

SiV et 602 nm pour le centre GeV). Une fois cette renormalisation effectuée, tous les autres paramètres découlent du calcul sans nécessiter d'effectuer d'autres ajustements. La figure 4.23 montre que cet ajustement conduit à une superposition parfaite entre les évolutions calculées théoriquement et celles mesurées, aussi bien pour le centre SiV que GeV.

Les équipes de A. Alkauskas et de A. Gali ont également calculé l'évolution en fonction de la pression de la distance entre l'atome de silicium, ou de germanium, et l'atome de carbone voisin le plus proche. Il est également possible de calculer de la même manière la distance entre deux atomes de carbone voisins dans une maille de diamant idéale, composée uniquement d'atomes de carbone. La figure 4.24 reporte l'évolution de cette distance, pour l'atome Si ou Ge, en fonction de la distance entre deux atomes C. On constate que le comportement en pression du centre GeV se rapproche davantage du comportement de la maille de diamant idéale (évolution linéaire de la distance entre les atomes avec une pente similaire). Le centre GeV est donc plus rigide que le centre SiV. Cela peut être dû aux valeurs des rayons atomiques de l'atome Ge (1,25 Å) par rapport à l'atome Si (1,1 Å). Ainsi, le rayon de l'atome Ge est plus proche de la somme des rayons de deux atomes C. La structure du centre GeV ressemble donc davantage à une maille idéale du diamant composée uniquement d'atomes de carbone.

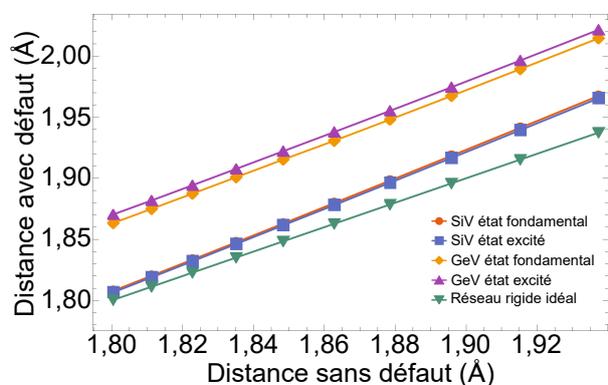


FIGURE 4.24 : Calcul de la distance entre l'atome Si ou Ge et l'atome de carbone voisin. Résultats des calculs *ab initio* de la distance, entre le défaut (Si ou Ge) et l'atome de carbone voisin le plus proche, pour différents paliers de pression. Cette distance est tracée en fonction de la distance entre deux atomes C dans le cas d'un réseau rigide idéal, c'est-à-dire sans défaut, et qui évolue en fonction de la pression selon l'équation d'état du diamant.

Ces calculs *ab initio*, qui ont été motivés par nos résultats expérimentaux, permettent de les relier directement à l'équation d'état du diamant, jusqu'à des pressions d'environ 150 GPa. Ils permettent également d'interpréter la différence de comportement entre le centre GeV et SiV, en montrant que le centre GeV est davantage rigide que le centre SiV par rapport à la déformation de la maille cristalline du diamant.

Nous poursuivons actuellement cette étude en répétant l'expérience sur des centres SiV implantés dans une enclume en diamant placée à basse température (4 K), de manière à pouvoir résoudre la structure fine de ce défaut ponctuel (cf. figure 4.19-a). Cette expérience nécessite plusieurs développements expérimentaux, à savoir l'implantation de centres SiV par faisceau

FIB directement dans l'enclume de diamant qui vient d'être réalisée à *Orsay Physics*, ainsi que la mise en place de cellules à enclumes de diamant dans un cryostat refroidi à l'hélium liquide.

4.5 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes d'abord intéressés au développement de la magnéto-métrie NV à haute pression grâce aux cellules à enclumes de diamant (CED). L'association de la physique à haute pression avec les centres NV du diamant nous permet de tirer profit des avantages de l'imagerie magnétique NV. L'intérêt majeur d'utiliser cette technique pour la physique des hautes pressions réside dans la simplicité expérimentale de ce diagnostic magnétique, en comparaison avec les autres méthodes de mesures magnétiques à haute pression. Cela a été mis en avant dans le mémoire de thèse de L. Toraille, ancien doctorant du groupe [118]. De plus, la magnéto-métrie NV peut être couplée à d'autres modes d'imageries, telles que la diffraction des rayons X, dans le but d'étudier différentes propriétés des échantillons, comme par exemple leur structure cristallographie [117].

Cependant, la magnéto-métrie NV à haute pression présente actuellement une limitation expérimentale autour de 50 GPa, due en particulier à la fragilité de l'antenne micro-onde [118]. Je me suis penché sur la physique du centre NV avec la pression, afin de voir s'il existe également une limitation physique intrinsèque au comportement du centre NV. Je suis parvenu à acquérir un spectre ODMR à une pression maximale de 60 GPa, démontrant que le processus de polarisation optique du spin du centre NV fonctionnait toujours à cette pression, en dépit du faible contraste du spectre obtenu, qui est vraisemblablement dû en partie à la déformation de l'antenne.

J'ai également étudié l'évolution du spectre de luminescence du centre NV avec la pression. J'ai suivi l'évolution de la raie d'émission à zéro-phonon ZPL du centre NV sur une gamme de pression allant jusqu'à 40 GPa, puis jusqu'à 60 GPa au cours d'une deuxième expérience, avec une variation d'environ 2,73 meV/GPa (soit -0,88 nm/GPa). J'ai aussi observé une levée de dégénérescence avec la pression créée par l'effet Jahn-Teller. En comparant nos résultats expérimentaux avec ceux issus de la littérature, nous avons constaté que l'évolution de la ZPL dépendait de la nature des contraintes appliquées, rendant délicates les comparaisons directes entre les différentes expériences. Pour continuer à explorer l'évolution de l'efficacité de polarisation optique du spin avec la pression, il serait utile de déterminer le comportement de la raie d'émission infrarouge à 1042 nm, correspondant à la transition ${}^1E \rightarrow {}^1A_1$. Nous avons vu que l'étude de cette transition demeure complexe, en raison de la très faible intensité de la raie

associée. Son étude expérimentale s'avérerait pourtant utile pour comprendre s'il existe une limitation physique intrinsèque à l'acquisition des spectres de résonance magnétique en pression, et donc à l'utilisation du centre NV comme magnétomètre. En effet, des calculs quantiques *ab initio* ont prédit que cette transition demeurerait immobile sous l'effet de la pression [220]. Or, ces calculs indiquent également que le niveau 3E s'écarte quant à lui avec la pression. La transition $^3E \rightarrow ^1E$ pourrait donc se produire de moins en moins, ce qui conduirait à la diminution du contraste ODMR.

Enfin, j'ai également étudié le comportement d'autres centres colorés du diamant, les centres SiV et GeV, sur une gamme de pression dépassant cette fois-ci la centaine de GPa. La structure fine de ces centres leur confère un grand intérêt comme atome artificiel. L'étude de leur comportement en pression n'avait jamais été effectuée jusqu'à de telles pressions. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont de plus parfaitement reproduits par des calculs quantiques *ab initio*, qui ont été motivés par nos travaux. Nous avons donc pu relier directement la position de la ZPL de ces deux défauts à l'équation d'état du diamant. Ils pourraient ainsi conduire à des applications en métrologie afin de remonter à une mesure locale des hautes pressions. Nous envisageons d'utiliser ces centres pour déterminer l'évolution des contraintes dans une enclume de diamant.

Conclusion et perspectives

Dans ce mémoire de thèse, nous avons mis en avant les caractéristiques de la magnéto­métrie NV qui repose sur l'utilisation du centre coloré azote-lacune présent dans la maille du diamant. Nous avons présenté ses avantages vis-à-vis d'autres techniques de magnéto­métrie, ainsi que ses limites actuelles. Elle permet de cartographier les champs magnétiques avec une résolution nanométrique et une sensibilité de quelques μT . C'est aujourd'hui une technique bien établie, complémentaire aux autres outils d'imagerie magnétique, dont le potentiel a été démontré lors des études de nombreux systèmes magnétiques, tels que les supraconducteurs, les matériaux multicouches de faible épaisseur, les matériaux antiferromagnétiques, les cristaux de van der Waals etc. La microscopie NV à balayage (MNVB) a en particulier bénéficié de nombreux développements ces dernières années, notamment grâce à la diffusion de pointes en diamant contenant un centre NV unique à leur extrémité. La commercialisation de dispositifs complets de MNVB pour des études à température ambiante révèle le niveau de maturité auquel ce mode d'imagerie est arrivé.

L'objectif principal de ce manuscrit a été d'explorer l'utilisation de la magnéto­métrie NV dans des régimes expérimentaux peu ou pas encore explorés avec cette technique : les températures cryogéniques, les hautes pressions et les matériaux à forte aimantation, créant un champ magnétique supérieur à la dizaine de mT. Pour tous ces régimes, la magnéto­métrie NV permettrait d'explorer les propriétés magnétiques de nouveaux matériaux.

En effet, certains matériaux ne présentent des propriétés magnétiques qu'à très basse température, comme les cristaux 2D de van der Waals ou les semi-conducteurs ferromagnétiques, tel que le GaMnAsP que nous avons étudié à température cryogénique (4 K) avec notre dispositif de microscopie NV à balayage. L'étude du GaMnAsP nous a permis de confirmer le bon fonctionnement de l'imagerie magnétique NV dans cette gamme de température. Nous avons en effet réalisé une cartographie quantitative du champ émis par des pistes magnétiques de GaMnAsP et effectué des mesures locales des propriétés magnétiques de ce matériau, dans le but de

détecter d'éventuelles inhomogénéités à l'échelle nanométrique. Les études magnétiques à basse température permettent de répondre à des enjeux technologiques et scientifiques importants et prometteurs, en particulier via l'optimisation du déplacement des parois de domaines sous l'action de courant de faible intensité.

Ce mémoire décrit également les recherches que nous avons menées pour l'étude de matériaux à forte aimantation. Nous avons en effet exposé, lors de l'étude menée sur le GaMnAsP, la limite d'utilisation de la magnétométrie NV pour des champs d'amplitude supérieure à environ 10 mT, en raison de la chute du contraste ODMR. Cependant, de nombreux phénomènes magnétiques correspondent à des champs dont l'amplitude est supérieure à cet ordre de grandeur, tel que les structures magnétiques multicouches qui permettent de stabiliser des skyrmions magnétiques de faibles dimensions à température ambiante. Nous avons mis en évidence un nouveau régime d'imagerie *quench* directionnelle lors de l'étude de tels matériaux par magnétométrie NV. Les images obtenues dans ce régime semblaient a priori difficilement exploitables, car seule une partie des parois de domaines étaient observables. Nous avons alors proposé un protocole expérimental de reconstruction qui, une fois optimisé, permet de retrouver la quasi-totalité de la morphologie des parois magnétiques, même dans le régime directionnel. Ce protocole pourrait donc permettre à de futures études de magnétométrie NV d'explorer des structures magnétiques émettant des champs de forte intensité.

Enfin, nous nous sommes intéressés, dans la dernière partie de ce manuscrit, à la fonctionnalisation de la magnétométrie NV pour la physique des hautes pressions. La pression permet d'atteindre des états remarquables de la matière aux propriétés magnétiques particulièrement intéressantes, telles que l'apparition à des températures critiques records de la supraconductivité dans des matériaux à haute pression. Les expériences de magnétométrie NV à haute pression sont permises grâce à l'implantation de centres NV directement dans les enclumes des cellules à enclumes de diamant. Ils sont alors utilisés comme des capteurs *in situ* du champ magnétique créé par l'échantillon. Le développement de cette technique nécessite de connaître le comportement physique du centre NV en fonction de la pression. Pour ce faire, nous avons étudié l'évolution sous pression de la structure des niveaux d'énergie du centre NV, grâce à la mesure de spectres de luminescence à différents paliers, jusqu'à une pression de l'ordre de 60 GPa. Cette étude a également permis de mesurer l'amplitude et la nature des contraintes mécaniques appliquées au niveau du centre NV. Pour conclure sur la faisabilité des expériences de magnétométrie NV à des pressions de l'ordre de la centaine de GPa, il est nécessaire de compléter les études décrites dans ce mémoire. Nous voudrions par exemple observer le comportement en fonction de la pression de la transition infrarouge du centre NV, à la longueur d'onde de 1042 nm. Nous sommes aussi actuellement en train de travailler sur le développement de nouvelles géométries

d'antennes micro-ondes et nous poursuivons l'étude du processus de polarisation optique du spin en fonction de la pression.

Nous avons également appliqué l'étude portant sur l'évolution de la structure d'énergie du centre NV en fonction de la pression à d'autres centres colorés : les centres SiV et GeV. Nous avons suivi cette évolution sur une gamme de pression très élevée, allant jusqu'à 180 GPa, encore inexplorée pour ces centres colorés du diamant. Les évolutions que nous avons mesurées sont donc inédites, et sont très bien reproduites par une modélisation *ab initio*. Elles peuvent être reliées à l'équation d'état du diamant, ce qui permettrait de remonter à une mesure locale de la pression dans le diamant à partir de la luminescence émise par les centres SiV et GeV. Ces études vont être poursuivies afin d'aller plus loin dans la compréhension des propriétés physiques de ces centres colorés. Nous sommes actuellement en train de mettre en place une nouvelle expérience de spectroscopie sur des centres SiV, cette fois-ci à température cryogénique (4 K), dans le but de résoudre leur structure fine et de déterminer son évolution en fonction de la pression, au-delà de la centaine de GPa.

Ainsi, nous avons étudié, tout au long de ce mémoire de thèse, la magnéto-métrie NV dans différentes conditions expérimentales extrêmes : à basse température, à haute pression et pour des matériaux créant de forts champs magnétiques. Ces conditions correspondent à de nouveaux champs d'investigation prometteurs. C'est pourquoi de futures expériences de magnéto-métrie NV, réalisées dans ces régimes expérimentaux, devraient voir le jour dans les prochaines années, et je continue actuellement à explorer le régime des hautes pressions avec les centres colorés du diamant.

Calcul de la directionnalité et de la variation de PL pour l'imagerie *quench*

Nous allons détailler dans cette annexe les étapes qui nous ont permis de construire la carte de la figure 3.11-a du manuscrit, sur laquelle nous avons pu identifier les différents régimes de l'imagerie *quench*, en fonction de la hauteur de vol d_{NV} du centre NV utilisé et de l'aimantation I_s du matériau étudié.

Nous avons tout d'abord quantifié la directionnalité des images *quench* en fonction des paramètres (d_{NV} , I_s) grâce à la fonction d'autocorrélation. La figure A.1 représente des cartes *quench* que nous avons simulées pour des paramètres ($d_{NV} = 12$ nm, $I_s = 1,6$ mA) et ($d_{NV} = 78$ nm, $I_s = 10,5$ mA), ainsi que les fonctions 2D d'autocorrélation associées. La fonction d'autocorrélation spatiale en deux dimensions consiste en la mesure des similitudes entre l'image étudiée et cette même image après avoir effectué un déplacement dans les deux directions de l'espace. Plus les similitudes entre les deux images sont importantes, plus l'amplitude de la fonction d'autocorrélation, comprise entre 0 et 1, sera grande. Pour la carte *quench* de la figure A.1-a, qui correspond au régime *quench* non directionnel², la fonction 2D d'autocorrélation est circulaire, avec un diamètre environ égal à la largeur des parois de domaines. Pour la carte *quench* de la figure A.1-b, qui correspond au régime *quench* directionnel³, la fonction 2D d'autocorrélation est ellipsoïdale. Elle est allongée dans la direction préférentielle des motifs de PL de la carte *quench*.

Nous avons donc défini la directionnalité grâce à une valeur comprise entre 0 et 1 et donnée par la formule $1 - \frac{r_{min}}{r_{max}}$, où r_{min} et r_{max} correspondent respectivement au petit et au grand axe de l'ellipse 2D utilisée pour ajuster le pic central des fonctions d'autocorrélation. Lorsque la visualisation des parois de domaines en imagerie *quench* est parfaitement isotrope, c'est-à-dire

2. Chute de PL au dessus des parois de domaines, sur un fond lumineux (section 3.5.6).

3. Fond sombre avec des traits lumineux directionnels au dessus des parois de domaine (section 3.5.7).

dans le régime *quench* non directionnel, la fonction d'autocorrélation de l'image *quench* est un cercle parfait. Nous avons alors $r_{min} = r_{max}$ et la directionnalité est donc nulle. Lorsque la visualisation des parois de domaines en imagerie *quench* devient progressivement anisotrope, c'est-à-dire dans le régime *quench* directionnel, la fonction d'autocorrélation présente une allure d'ellipse avec r_{max} de plus en plus grand par rapport à r_{min} . La directionnalité augmente donc progressivement vers 1, qui correspond à sa valeur maximale où seule une unique direction des parois de domaines pourra être observée.

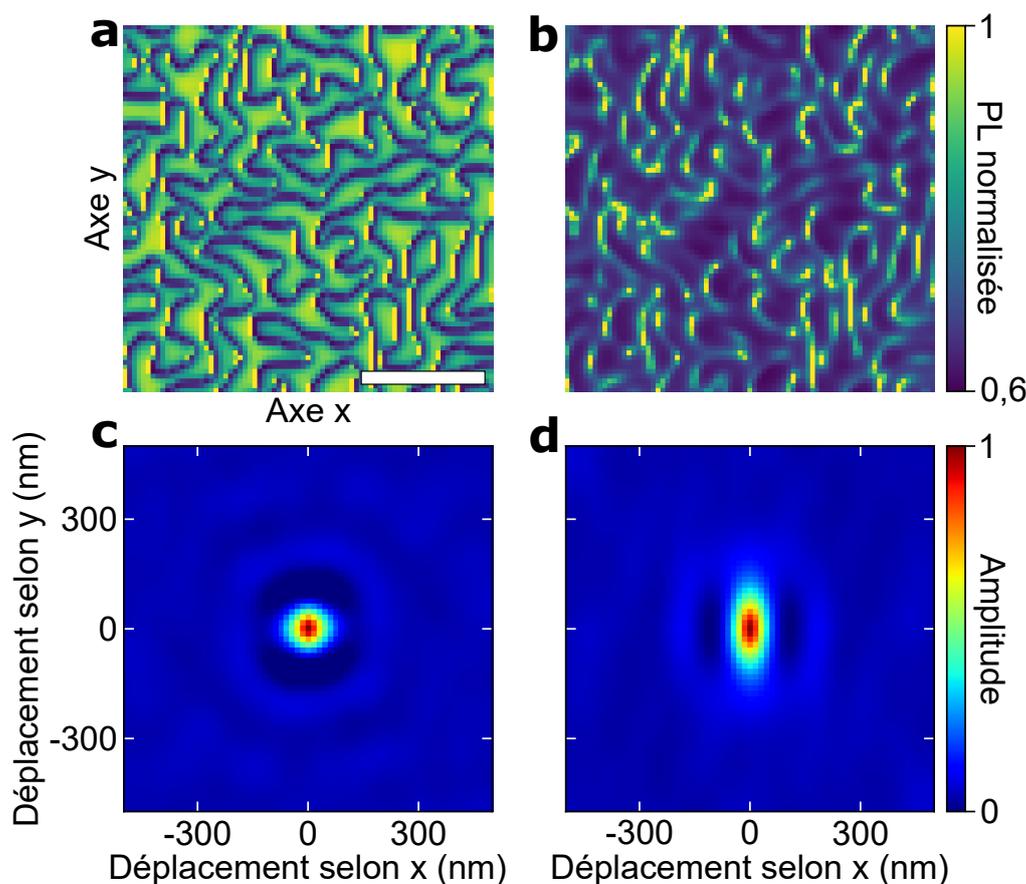


FIGURE A.1 : Autocorrélation des images *quench*. (a) Carte de PL simulée pour $d_{NV} = 12$ nm et $I_s = 1,6$ mA dans le régime *quench* non directionnel (barre d'échelle = $1 \mu\text{m}$). (b) Carte de PL simulée pour $d_{NV} = 78$ nm et $I_s = 10,5$ mA dans le régime *quench* directionnel. (c, d) Cartes d'autocorrélation correspondant aux images (a, b). On trace l'amplitude de la fonction d'autocorrélation, comprise entre 0 et 1, en fonction de la valeur des déplacements effectués en x et en y.

La simulation du phénomène de *quench* en fonction des paramètres (d_{NV} , I_s), que nous avons fait varier continuellement sur une gamme de 5 nm à 250 nm pour d_{NV} et de 0 mA à 30 mA pour I_s , nous a permis de déduire la valeur de la directionnalité associée à chaque image *quench*. Nous avons ainsi pu tracer la carte de la figure A.2-a qui donne la valeur de la directionnalité en fonction des paramètres (d_{NV} , I_s). Nous pouvons également déduire des simulations

A. CALCUL DE LA DIRECTIONNALITÉ ET DE LA VARIATION DE PL POUR L'IMAGERIE *quench*

du phénomène *quench* en fonction de ces paramètres, la valeur de la variation ΔPL définie par la formule $1 - \frac{PL_{10\%}}{PL_{90\%}}$, comme nous l'avons vu dans la section 3.5.4. La figure A.2-b donne ainsi la valeur de ΔPL en fonction des paramètres (d_{NV} , I_s). Nous pouvons donc déduire de cette figure les régions où la condition $\Delta PL > 5\%$ (voir section 3.5.4) est respectée afin d'obtenir des images *quench* avec un contraste suffisant pour pouvoir être exploitées.

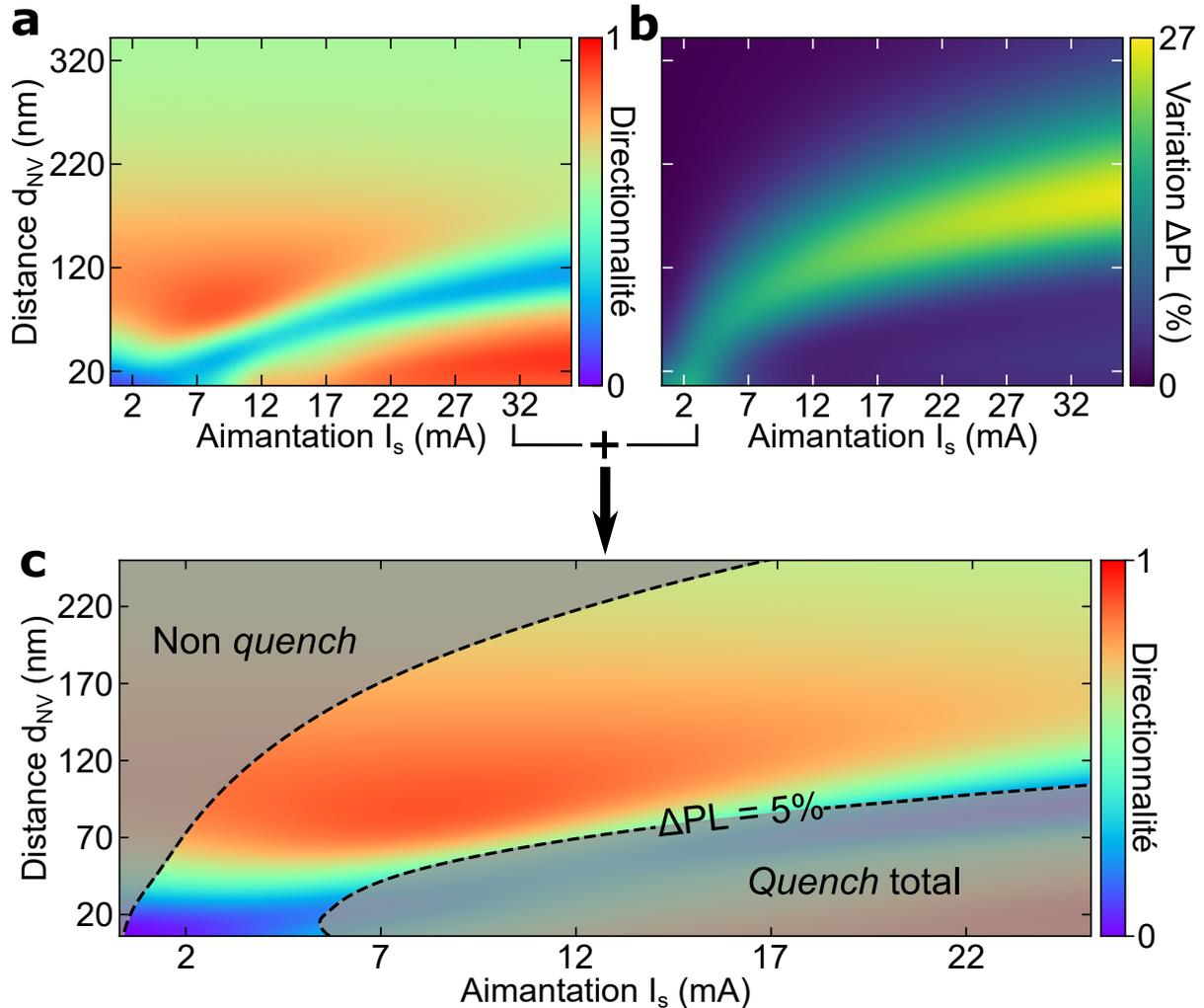


FIGURE A.2 : Protocole d'identification des différents régimes de l'imagerie *quench*. (a) Carte de la directionnalité des images *quench* en fonction des paramètres (d_{NV} , I_s). (b) Carte de la variation ΔPL des images *quench* en fonction des paramètres (d_{NV} , I_s). (c) Représentation des différents régimes de l'imagerie *quench* en fonction des paramètres (d_{NV} , I_s). Pour obtenir cette figure, nous avons tracé la carte de la directionnalité en appliquant la condition $\Delta PL > 5\%$. Seule la zone non grisée vérifie la condition $\Delta PL > 5\%$. Cette image correspond à la figure 3.11-a du manuscrit et permet d'identifier les régimes de non *quench*, de *quench* total, de *quench* non directionnel et enfin de *quench* directionnel.

Ainsi, nous avons construit la figure 3.11-a du manuscrit (rappelée sur la figure A.2-c de cette annexe) à partir de la carte de la directionnalité en fonction des paramètres (d_{NV} , I_s),

représentée sur la figure A.2-a, sur laquelle nous avons appliqué la condition $\Delta PL > 5\%$, déduite de la figure A.2-b.

Bibliographie

- [1] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, and Y. Gogotsi. “The properties and applications of nanodiamonds.” *Nature Nanotechnology*, **7**, 11 (2012). (cité page 21)
- [2] A. Krueger. “Diamond Nanoparticles: Jewels for Chemistry and Physics.” *Advanced Materials*, **20**, 2445 (2008). (cité page 21)
- [3] J. E. Field. “The Properties of Natural and Synthetic Diamond.” *Crystal Research and Technology*, **28**, 602 (1993). (cité page 21)
- [4] A. Mainwood. “Recent developments of diamond detectors for particles and UV radiation.” *Semiconductor Science and Technology*, **15**, R55 (2000). (cité page 21)
- [5] 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 21, 28, 124)
- [6] C. Agnes. *Le diamant dopé au bore pour la bioélectronique: Biocompatibilité et Fonctionnalisation*. Thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I (2009). (cité page 21)
- [7] H. Huang, E. Pierstorff, E. Osawa, and D. Ho. “Active nanodiamond hydrogels for chemotherapeutic delivery.” *Nano Letters*, **7**, 3305 (2007). (cité page 21)
- [8] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, and A. Gicquel. “Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges.” *Comptes Rendus Physique*, **14**, 169 (2013). (cité page 21)
- [9] R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, P. N. Inglis, T. D. Madgwick, M. L. Markham, T. P. Mollart, N. Perkins, G. A. Scarsbrook, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, J. J. Wilman, and S. M. Woollard. “Chemical vapour deposition synthetic diamond: Materials, technology and applications.” *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, 364221 (2009). (cité page 21)
- [10] P. Capper. *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. John Wiley & Sons (2005). (cité page 21)

-
- [11] A. Tallaire, A. T. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M. E. Newton, A. M. Edmonds, and R. J. Cruddace. “Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition.” *Diamond and Related Materials*, **15**, 1700 (2006). (cité page 21)
- [12] J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, H. Ding, S. Koné, M. A. Pinault, F. Jomard, and A. Gicquel. “Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics.” *Diamond and Related Materials*, **20**, 145 (2011). (cité page 21)
- [13] J. F. Barry, M. J. Turner, J. M. Schloss, D. R. Glenn, Y. Song, M. D. Lukin, H. Park, and R. L. Walsworth. “Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond.” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **113**, 14133 (2016). (cité pages 21, 46)
- [14] A. E. Hadjinicolaou, R. T. Leung, D. J. Garrett, K. Ganesan, K. Fox, D. A. X. Nayagam, M. N. Shivdasani, H. Meffin, M. R. Ibbotson, S. Praver, and B. J. O’Brien. “Electrical stimulation of retinal ganglion cells with diamond and the development of an all diamond retinal prosthesis.” *Biomaterials*, **33**, 5812 (2012). (cité page 21)
- [15] I. Aharonovich and E. Neu. “Diamond Nanophotonics.” *Advanced Optical Materials*, **2**, 911 (2014). (cité page 21)
- [16] G. Davies. *Properties and Growth of Diamond*. INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London, U.K. (1994). (cité pages 21, 29)
- [17] A. M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2001). (cité page 21)
- [18] A. Sipahigil, K. D. Jahnke, L. J. Rogers, T. Teraji, J. Isoya, A. S. Zibrov, F. Jelezko, and M. D. Lukin. “Indistinguishable Photons from Separated Silicon-Vacancy Centers in Diamond.” *Physical Review Letters*, **113**, 113602 (2014). (cité page 22)
- [19] H. Bernien, L. Childress, L. Robledo, M. Markham, D. Twitchen, and R. Hanson. “Two-Photon Quantum Interference from Separate Nitrogen Vacancy Centers in Diamond.” *Physical Review Letters*, **108**, 043604 (2012). (cité page 22)
- [20] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, and P. Grangier. “Single Photon Quantum Cryptography.” *Physical Review Letters*, **89**, 187901 (2002). (cité page 22)
- [21] S. Praver and I. Aharonovich. *Quantum Information Processing with Diamond: Principles and Applications*. Elsevier (2014). (cité page 22)
- [22] L. Childress and R. Hanson. “Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks.” *MRS Bulletin*, **38**, 134 (2013). (cité page 22)

- [23] D. Riedel, F. Fuchs, H. Kraus, S. V ath, A. Sperlich, V. Dyakonov, A. A. Soltamova, P. G. Baranov, V. A. Ilyin, and G. V. Astakhov. “Resonant Addressing and Manipulation of Silicon Vacancy Qubits in Silicon Carbide.” *Physical Review Letters*, **109**, 226402 (2012). (cité pages 22, 151)
- [24] J.-P. Tetienne, A. Lombard, D. A. Simpson, C. Ritchie, J. Lu, P. Mulvaney, and L. C. L. Hollenberg. “Scanning Nanospin Ensemble Microscope for Nanoscale Magnetic and Thermal Imaging.” *Nano Letters*, **16**, 326 (2016). (cité page 22)
- [25] K. Chang, A. Eichler, J. Rhensius, L. Lorenzelli, and C. L. Degen. “Nanoscale Imaging of Current Density with a Single-Spin Magnetometer.” *Nano Letters*, **17**, 2367 (2017). (cité page 22)
- [26] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. N obauer, 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 pages 22, 36)
- [27] 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 22, 46)
- [28] P. Appel, M. Ganzhorn, E. Neu, and P. Maletinsky. “Nanoscale microwave imaging with a single electron spin in diamond.” *New Journal of Physics*, **17**, 112001 (2015). (cité page 22)
- [29] 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 22, 48)
- [30] C. Degen. “Microscopy with single spins.” *Nature Nanotechnology*, **3**, 643 (2008). (cité pages 22, 40, 44, 48, 83)
- [31] T. Hingant. * tude de Couches Ferromagn tiques Ultra-Minces Par Microscopie   Balayage de Centre NV*. Université Paris Saclay (2015). (cité pages 22, 39, 40, 59, 64, 73)
- [32] I. Gross, L. J. Martínez, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, K. Garcia, R. Soucaille, J. P. Adam, J.-V. Kim, S. Rohart, A. Thiaville, J. Torrejon, M. Hayashi, and V. Jacques. “Direct measurement of interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction in X|CoFeB|MgO heterostructures with a scanning NV magnetometer (X=Ta, TaN, and W).” *Physical Review B*, **94**, 064413 (2016). (cité pages 22, 48, 76, 83)
- [33] J.-P. Tetienne, T. Hingant, L. J. Martínez, S. Rohart, A. Thiaville, L. H. Diez, K. Garcia, J.-P. Adam, J.-V. Kim, J.-F. Roch, I. M. Miron, G. Gaudin, L. Vila, B. Ocker, D. Ravelo-

- sona, and V. Jacques. “The nature of domain walls in ultrathin ferromagnets revealed by scanning nanomagnetometry.” *Nature Communications*, **6**, 6733 (2015). (cité pages 22, 48, 52, 59, 76, 83)
- [34] J.-P. Tetienne, T. Hingant, L. Rondin, S. Rohart, A. Thiaville, E. Jué, G. Gaudin, J.-F. Roch, and V. Jacques. “Nitrogen-vacancy-center imaging of bubble domains in a 6-Å film of cobalt with perpendicular magnetization.” *Journal of Applied Physics*, **115**, 17D501 (2014). (cité pages 22, 48, 52, 59, 76, 83)
- [35] N. Hedrich, K. Wagner, O. V. Pylypovskiy, B. J. Shields, T. Kosub, D. D. Sheka, D. Makarov, and P. Maletinsky. “Nanoscale mechanics of antiferromagnetic domain walls.” *Nature Physics* (2021). (cité pages 22, 48, 76, 83)
- [36] M. S. Wörnle, P. Welter, M. Giraldo, T. Lottermoser, M. Fiebig, P. Gambardella, and C. L. Degen. “Coexistence of Bloch and Néel walls in a collinear antiferromagnet.” *Physical Review B*, **103**, 094426 (2021). (cité pages 22, 48, 76, 83)
- [37] A. Haykal, J. Fischer, W. Akhtar, J.-Y. Chauleau, D. Sando, A. Finco, F. Godel, Y. A. Birkhölzer, C. Carrétéro, N. Jaouen, M. Bibes, M. Viret, S. Fusil, V. Jacques, and V. Garcia. “Antiferromagnetic textures in BiFeO₃ controlled by strain and electric field.” *Nature Communications*, **11**, 1704 (2020). (cité pages 22, 48, 76)
- [38] J.-Y. Chauleau, T. Chirac, S. Fusil, V. Garcia, W. Akhtar, J. Tranchida, P. Thibaudau, I. Gross, C. Blouzon, A. Finco, M. Bibes, B. Dkhil, D. D. Khalyavin, P. Manuel, V. Jacques, N. Jaouen, and M. Viret. “Electric and antiferromagnetic chiral textures at multiferroic domain walls.” *Nature Materials*, **19**, 386 (2020). (cité pages 22, 48, 76, 83)
- [39] Qnami. “Antiferromagnetic spin cycloids in bismuth ferrite (BiFeO₃) - Application Note.” (2020). (cité pages 22, 48, 76, 83)
- [40] M. S. Wörnle, P. Welter, Z. Kaspar, K. Olejník, V. Novák, R. P. Campion, P. Wadley, T. Jungwirth, C. L. Degen, and P. Gambardella. “Current-induced fragmentation of antiferromagnetic domains.” *arXiv:1912.05287* (2019). (cité pages 22, 48, 61, 76, 83)
- [41] P. Appel, B. J. Shields, T. Kosub, N. Hedrich, R. Hübner, J. Faßbender, D. Makarov, and P. Maletinsky. “Nanomagnetism of Magnetoelectric Granular Thin-Film Antiferromagnets.” *Nano Letters*, **19**, 1682 (2019). (cité pages 22, 39, 48, 56, 61, 76, 83)
- [42] T. Kosub, M. Kopte, R. Hühne, P. Appel, B. Shields, P. Maletinsky, R. Hübner, M. O. Liedke, J. Fassbender, O. G. Schmidt, and D. Makarov. “Purely antiferromagnetic magnetoelectric random access memory.” *Nature Communications*, **8**, 13985 (2017). (cité pages 22, 48, 76, 83)
- [43] I. Gross, W. Akhtar, V. Garcia, L. J. Martínez, S. Chouaieb, K. Garcia, C. Carrétéro, A. Barthélémy, P. Appel, P. Maletinsky, J.-V. Kim, J. Y. Chauleau, N. Jaouen, M. Viret,

- M. Bibes, S. Fusil, and V. Jacques. “Real-space imaging of non-collinear antiferromagnetic order with a single-spin magnetometer.” *Nature*, **549**, 252 (2017). (cité pages [22](#), [48](#), [76](#), [83](#))
- [44] Q.-C. Sun, T. Song, E. Anderson, A. Brunner, J. Förster, T. Shalomayeva, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Gräfe, R. Stöhr, X. Xu, and J. Wrachtrup. “Magnetic domains and domain wall pinning in atomically thin CrBr₃ revealed by nanoscale imaging.” *Nature Communications*, **12**, 1989 (2021). (cité pages [22](#), [23](#), [48](#), [57](#), [76](#), [83](#))
- [45] L. Thiel, Z. Wang, M. A. Tschudin, D. Rohner, I. Gutiérrez-Lezama, N. Ubrig, M. Gibertini, E. Giannini, A. F. Morpurgo, and P. Maletinsky. “Probing magnetism in 2D materials at the nanoscale with single-spin microscopy.” *Science*, **364**, 973 (2019). (cité pages [22](#), [23](#), [48](#), [57](#), [76](#), [83](#), [91](#))
- [46] N. Nagaosa and Y. Tokura. “Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions.” *Nature Nanotechnology*, **8**, 899 (2013). (cité page [22](#))
- [47] K. G. Rana, A. Finco, F. Fabre, S. Chouaieb, A. Haykal, L. D. Buda-Prejbeanu, O. Fruchart, S. L. Denmat, P. David, M. Belmeguenai, T. Denneulin, R. E. Dunin-Borkowski, G. Gaudin, V. Jacques, and O. Boulle. “Room temperature skyrmions at zero field in exchange-biased ultrathin films.” *Physical Review Applied*, **13**, 044079 (2020). (cité pages [22](#), [84](#), [89](#), [91](#), [92](#), [93](#), [94](#), [96](#), [98](#), [105](#), [107](#))
- [48] W. Akhtar, A. Hrabec, S. Chouaieb, A. Haykal, I. Gross, M. Belmeguenai, M. Gabor, B. Shields, P. Maletinsky, A. Thiaville, S. Rohart, and V. Jacques. “Current-Induced Nucleation and Dynamics of Skyrmions in a Co-based Heusler Alloy.” *Physical Review Applied*, **11**, 034066 (2019). (cité pages [22](#), [84](#), [89](#), [90](#), [91](#), [92](#), [93](#), [94](#), [96](#), [98](#), [105](#))
- [49] A. Jenkins, M. Pelliccione, G. Yu, X. Ma, X. Li, K. L. Wang, and A. C. B. Jayich. “Single spin sensing of domain wall structure and dynamics in a thin film skyrmion host.” *Physical Review Materials*, **3**, 083801 (2019). (cité pages [22](#), [48](#), [76](#), [83](#))
- [50] Y. Dovzhenko, F. Casola, S. Schlotter, T. X. Zhou, F. Büttner, R. L. Walsworth, G. S. D. Beach, and A. Yacoby. “Magnetostatic twists in room-temperature skyrmions explored by nitrogen-vacancy center spin texture reconstruction.” *Nature Communications*, **9**, 2712 (2018). (cité pages [22](#), [39](#), [48](#), [56](#), [76](#), [83](#), [84](#), [89](#), [91](#), [96](#), [98](#), [105](#), [107](#))
- [51] I. Gross, W. Akhtar, A. Hrabec, J. Sampaio, L. J. Martínez, S. Chouaieb, B. J. Shields, P. Maletinsky, A. Thiaville, S. Rohart, and V. Jacques. “Skyrmion morphology in ultrathin magnetic films.” *Physical Review Materials*, **2**, 024406 (2018). (cité pages [22](#), [83](#), [84](#), [89](#), [90](#), [91](#), [92](#), [93](#), [94](#), [96](#), [98](#), [105](#))
- [52] S. Woo, K. Litzius, B. Krüger, M.-Y. Im, L. Caretta, K. Richter, M. Mann, A. Krone, R. M. Reeve, M. Weigand, P. Agrawal, I. Lemesh, M.-A. Mawass, P. Fischer, M. Kläui, and G. S. D. Beach. “Observation of room-temperature magnetic skyrmions and their

- current-driven dynamics in ultrathin metallic ferromagnets.” *Nature Materials*, **15**, 501 (2016). (cité pages [22](#), [91](#), [93](#))
- [53] S. Parkin and S.-H. Yang. “Memory on the racetrack.” *Nature Nanotechnology*, **10**, 195 (2015). (cité pages [22](#), [68](#), [69](#))
- [54] A. Brataas, A. D. Kent, and H. Ohno. “Current-induced torques in magnetic materials.” *Nature Materials*, **11**, 372 (2012). (cité pages [22](#), [68](#))
- [55] S. S. P. Parkin, M. Hayashi, and L. Thomas. “Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory.” *Science*, **320**, 190 (2008). (cité pages [22](#), [68](#))
- [56] M. Pelliccione, A. Jenkins, P. Ouartchaiyapong, C. Reetz, E. Emmanouilidou, N. Ni, and A. C. B. Jayich. “Scanned probe imaging of nanoscale magnetism at cryogenic temperatures with a single-spin quantum sensor.” *Nature Nanotechnology*, **11**, 700 (2016). (cité pages [23](#), [48](#), [57](#), [76](#), [83](#))
- [57] L. Thiel, D. Rohner, M. Ganzhorn, P. Appel, E. Neu, B. Müller, R. Kleiner, D. Koelle, and P. Maletinsky. “Quantitative nanoscale vortex imaging using a cryogenic quantum magnetometer.” *Nature Nanotechnology*, **11**, 677 (2016). (cité pages [23](#), [48](#), [57](#), [76](#), [83](#))
- [58] H. Ohno. “A window on the future of spintronics.” *Nature Materials*, **9**, 952 (2010). (cité pages [23](#), [68](#))
- [59] A. Soumyanarayanan, M. Raju, A. L. Gonzalez Oyarce, A. K. C. Tan, M.-Y. Im, A. P. Petrović, P. Ho, K. H. Khoo, M. Tran, C. K. Gan, F. Ernult, and C. Panagopoulos. “Tunable room-temperature magnetic skyrmions in Ir/Fe/Co/Pt multilayers.” *Nature Materials*, **16**, 898 (2017). (cité pages [23](#), [91](#), [93](#), [94](#), [106](#))
- [60] C. Moreau-Luchaire, C. Moutafis, N. Reyren, J. Sampaio, C. a. F. Vaz, N. Van Horne, K. Bouzehouane, K. Garcia, C. Deranlot, P. Warnicke, P. Wohlhüter, J.-M. George, M. Weigand, J. Raabe, V. Cros, and A. Fert. “Additive interfacial chiral interaction in multilayers for stabilization of small individual skyrmions at room temperature.” *Nature Nanotechnology*, **11**, 444 (2016). (cité pages [23](#), [91](#), [93](#))
- [61] R. Wiesendanger. “Nanoscale magnetic skyrmions in metallic films and multilayers: A new twist for spintronics.” *Nature Reviews Materials*, **1**, 1 (2016). (cité pages [23](#), [91](#), [93](#), [106](#))
- [62] R. Tomasello, E. Martinez, R. Zivieri, L. Torres, M. Carpentieri, and G. Finocchio. “A strategy for the design of skyrmion racetrack memories.” *Scientific Reports*, **4**, 6784 (2014). (cité pages [23](#), [91](#))
- [63] 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.” *Physics Reports*, **856**, 1 (2020). (cité pages [23](#), [118](#))

- [64] E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, M. Debessai, H. Vindana, K. Vencatasamy, K. V. Lawler, A. Salamat, and R. P. Dias. “Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride.” *Nature*, **586**, 373 (2020). (cité pages [23](#), [118](#), [119](#))
- [65] J. E. Hirsch and F. Marsiglio. “Absence of high temperature superconductivity in hydrides under pressure.” *arXiv:2010.10307* (2020). (cité pages [23](#), [118](#))
- [66] 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 [23](#), [118](#), [119](#))
- [67] 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. Eremets. “Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures.” *Nature*, **569**, 528 (2019). (cité pages [23](#), [118](#), [119](#))
- [68] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, 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 [23](#), [118](#), [119](#))
- [69] X.-J. Chen, V. V. Struzhkin, Y. Yu, A. F. Goncharov, C.-T. Lin, H.-k. Mao, and R. J. Hemley. “Enhancement of superconductivity by pressure-driven competition in electronic order.” *Nature*, **466**, 950 (2010). (cité pages [23](#), [119](#))
- [70] R. Kishore and S. Lamba. “Effect of Pressure on the Superconducting Transition Temperature in Mercury-Based Cuprates.” *Journal of Superconductivity*, **13**, 613 (2000). (cité pages [23](#), [118](#))
- [71] S. Meesala, Y.-I. Sohn, B. Pingault, L. Shao, H. A. Atikian, J. Holzgrafe, M. Gündoğan, C. Stavrakas, A. Sipahigil, C. Chia, R. Evans, M. J. Burek, M. Zhang, L. Wu, J. L. Pacheco, J. Abraham, E. Bielejec, M. D. Lukin, M. Atatüre, and M. Loncar. “Strain engineering of the silicon-vacancy center in diamond.” *Physical Review B*, **97**, 205444 (2018). (cité pages [23](#), [151](#), [156](#))
- [72] B. Pingault, D.-D. Jarasch, C. Hepp, L. Klintberg, J. N. Becker, M. Markham, C. Becher, and M. Atatüre. “Coherent control of the silicon-vacancy spin in diamond.” *Nature Communications*, **8**, 15579 (2017). (cité pages [23](#), [29](#), [151](#))
- [73] 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 pages [28](#), [124](#))
- [74] K. C. Lee, M. R. Sprague, B. J. Sussman, J. Nunn, N. K. Langford, X.-M. Jin, T. Champion, P. Michelberger, K. F. Reim, D. England, D. Jaksch, and I. A. Walmsley. “Entangling Macroscopic Diamonds at Room Temperature.” *Science*, **334**, 1253 (2011). (cité page [28](#))

-
- [75] T. E. Glover, D. M. Fritz, M. Cammarata, T. K. Allison, S. Coh, J. M. Feldkamp, H. Lemke, D. Zhu, Y. Feng, R. N. Coffee, M. Fuchs, S. Ghimire, J. Chen, S. Shwartz, D. A. Reis, S. E. Harris, and J. B. Hastings. “X-ray and optical wave mixing.” *Nature*, **488**, 603 (2012). (cité page 28)
- [76] 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 pages 29, 30, 31, 85, 133, 135, 139, 144)
- [77] M. K. Bhaskar, D. D. Sukachev, A. Sipahigil, R. E. Evans, M. J. Burek, C. T. Nguyen, L. J. Rogers, P. Siyushev, M. H. Metsch, H. Park, F. Jelezko, M. Loncar, and M. D. Lukin. “Quantum Nonlinear Optics with a Germanium-Vacancy Color Center in a Nanoscale Diamond Waveguide.” *Physical Review Letters*, **118**, 223603 (2017). (cité pages 29, 151)
- [78] M. Fleischhauer, A. Imamoglu, and J. P. Marangos. “Electromagnetically induced transparency: Optics in coherent media.” *Reviews of Modern Physics*, **77**, 633 (2005). (cité pages 29, 151)
- [79] M. Lesik. *Engineering of NV Color Centers in Diamond for Their Applications in Quantum Information and Magnetometry*. Thèse de Doctorat, École normale supérieure de Cachan (2015). (cité pages 29, 46, 124, 131)
- [80] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, and P. Koidl. “Oriented CVD diamond films: Twin formation, structure and morphology.” *Diamond and Related Materials*, **3**, 373 (1994). (cité page 29)
- [81] D. Robinson. *A Course in the Theory of Groups*. Graduate Texts in Mathematics. Springer-Verlag, New York, second edition (1996). (cité pages 29, 135)
- [82] P. R. Bunker and P. Jensen. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. NRC Research Press (1979). (cité pages 29, 135)
- [83] A. Gali. “Theory of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond and its application to the realization of a qubit.” *Physical Review B*, **79**, 235210 (2009). (cité pages 30, 51)
- [84] X.-D. Chen, C.-L. Zou, F.-W. Sun, and G.-C. Guo. “Optical manipulation of the charge state of nitrogen-vacancy center in diamond.” *Applied Physics Letters*, **103**, 013112 (2013). (cité pages 30, 143)
- [85] G. Waldherr, P. Neumann, S. F. Huelga, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. “Violation of a Temporal Bell Inequality for Single Spins in a Diamond Defect Center.” *Physical Review Letters*, **107**, 090401 (2011). (cité pages 30, 143)
- [86] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, and J.-F. Roch. “Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds.” *Physical Review B*, **82**, 115449 (2010). (cité pages 30, 32)

- [87] C. Santori, P. E. Barclay, K.-M. C. Fu, and R. G. Beausoleil. “Vertical distribution of nitrogen-vacancy centers in diamond formed by ion implantation and annealing.” *Physical Review B*, **79**, 125313 (2009). (cité pages [30](#), [143](#))
- [88] P. Siyushev, M. Nesladek, E. Bourgeois, M. Gulka, J. Hruby, T. Yamamoto, M. Trupke, T. Teraji, J. Isoya, and F. Jelezko. “Photoelectrical imaging and coherent spin-state readout of single nitrogen-vacancy centers in diamond.” *Science*, **363**, 728 (2019). (cité page [30](#))
- [89] 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 [30](#))
- [90] 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 [30](#), [31](#), [143](#), [149](#))
- [91] P. Siyushev, H. Pinto, M. Vörös, A. Gali, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. “Optically Controlled Switching of the Charge State of a Single Nitrogen-Vacancy Center in Diamond at Cryogenic Temperatures.” *Physical Review Letters*, **110**, 167402 (2013). (cité pages [30](#), [143](#))
- [92] Y. Mita. “Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation.” *Physical Review B*, **53**, 11360 (1996). (cité page [30](#))
- [93] A. Gali, E. Janzén, P. Deák, G. Kresse, and E. Kaxiras. “Theory of Spin-Conserving Excitation of the N-V Center in Diamond.” *Physical Review Letters*, **103**, 186404 (2009). (cité page [30](#))
- [94] A. Gali, M. Fyta, and E. Kaxiras. “Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors.” *Physical Review B*, **77**, 155206 (2008). (cité pages [30](#), [39](#), [47](#), [135](#))
- [95] R. O. Jones. “Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future.” *Reviews of Modern Physics*, **87**, 897 (2015). (cité pages [30](#), [140](#), [159](#))
- [96] Á. Gali. “Ab initio theory of the nitrogen-vacancy center in diamond.” *Nanophotonics*, **8**, 1907 (2019). (cité page [30](#))
- [97] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and L. C. L. Hollenberg. “The nitrogen-vacancy colour centre in diamond.” *Physics Reports*, **528**, 1 (2013). (cité pages [30](#), [33](#), [85](#), [86](#), [135](#))
- [98] 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: II. Spin

- solutions, time-evolution, relaxation and inhomogeneous dephasing.” *Physical Review B*, **85** (2012). (cité pages [30](#), [35](#), [60](#))
- [99] n. Redman, n. Brown, n. Sands, and n. Rand. “Spin dynamics and electronic states of N-V centers in diamond by EPR and four-wave-mixing spectroscopy.” *Physical Review Letters*, **67**, 3420 (1991). (cité page [31](#))
- [100] E. Togan, Y. Chu, A. S. Trifonov, L. Jiang, J. Maze, L. Childress, M. V. G. Dutt, A. S. Sørensen, P. R. Hemmer, A. S. Zibrov, and M. D. Lukin. “Quantum entanglement between an optical photon and a solid-state spin qubit.” *Nature*, **466**, 730 (2010). (cité pages [31](#), [32](#))
- [101] Y. Akahama and H. Kawamura. “High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250GPa: Method for pressure determination in the multimegabar pressure range.” *Journal of Applied Physics*, **96**, 3748 (2004). (cité pages [32](#), [133](#), [144](#), [155](#))
- [102] L. Robledo, H. Bernien, T. van der Sar, and R. Hanson. “Spin dynamics in the optical cycle of single nitrogen-vacancy centres in diamond.” *New Journal of Physics*, **13**, 025013 (2011). (cité pages [33](#), [85](#), [86](#))
- [103] J. Harrison, M. J. Sellars, and N. B. Manson. “Measurement of the optically induced spin polarisation of N-V centres in diamond.” *Diamond and Related Materials*, **15**, 586 (2006). (cité page [33](#))
- [104] 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 [34](#), [35](#), [39](#), [40](#), [44](#), [48](#), [52](#), [56](#), [59](#), [76](#), [83](#), [87](#), [126](#))
- [105] 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 [35](#), [39](#), [60](#), [61](#))
- [106] 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 [36](#))
- [107] L. Rondin. *Réalisation d’un Magnétomètre à Centre Coloré NV Du Diamant*. Ecole normale supérieure de Cachan (2012). (cité pages [36](#), [37](#), [38](#), [46](#), [52](#), [59](#))
- [108] 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 [38](#), [76](#), [83](#), [84](#), [85](#), [86](#), [87](#), [88](#), [89](#), [96](#), [98](#), [105](#))
- [109] D. Rohner, J. Happacher, P. Reiser, M. A. Tschudin, A. Tallaire, J. Achard, B. J. Shields, and P. Maletinsky. “(111)-oriented, single crystal diamond tips for nanoscale scanning

- probe imaging of out-of-plane magnetic fields.” *Applied Physics Letters*, **115**, 192401 (2019). (cité pages [39](#), [53](#), [54](#), [56](#), [76](#), [83](#), [107](#))
- [110] C. Back, V. Cros, H. Ebert, K. Everschor-Sitte, A. Fert, M. Garst, T. Ma, S. Mankovsky, T. L. Monchesky, M. Mostovoy, N. Nagaosa, S. S. P. Parkin, C. Pfleiderer, N. Reyren, A. Rosch, Y. Taguchi, Y. Tokura, K. von Bergmann, and J. Zang. “The 2020 skyrmionics roadmap.” *Journal of Physics D: Applied Physics*, **53**, 363001 (2020). (cité pages [39](#), [47](#), [91](#), [106](#))
- [111] K. A. Moler. “Imaging quantum materials.” *Nature Materials*, **16**, 1049 (2017). (cité pages [39](#), [47](#))
- [112] D. Sander, S. O. Valenzuela, D. Makarov, C. H. Marrows, E. E. Fullerton, P. Fischer, J. McCord, P. Vavassori, S. Mangin, P. Pirro, B. Hillebrands, A. D. Kent, T. Jungwirth, O. Gutfleisch, C. G. Kim, and A. Berger. “The 2017 Magnetism Roadmap.” *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50**, 363001 (2017). (cité pages [39](#), [47](#))
- [113] C. Rawlings and C. Durkan. “The inverse problem in magnetic force microscopy—inferring sample magnetization from MFM images.” *Nanotechnology*, **24**, 305705 (2013). (cité pages [39](#), [92](#))
- [114] P. J. Metaxas, P.-J. Zermatten, R. L. Novak, S. Rohart, J. P. Jamet, R. Weil, J. Ferré, A. Mougin, R. L. Stamps, G. Gaudin, V. Baltz, and B. Rodmacq. “Spatially periodic domain wall pinning potentials: Asymmetric pinning and dipolar biasing.” *Journal of Applied Physics*, **113**, 073906 (2013). (cité pages [39](#), [92](#))
- [115] O. M. Auslaender, L. Luan, E. W. J. Straver, J. E. Hoffman, N. C. Koshnick, E. Zeldov, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, and K. A. Moler. “Mechanics of individual isolated vortices in a cuprate superconductor.” *Nature Physics*, **5**, 35 (2009). (cité pages [39](#), [40](#), [92](#))
- [116] T. Shinjo, T. Okuno, R. Hassdorf, K. Shigeto, and T. Ono. “Magnetic Vortex Core Observation in Circular Dots of Permalloy.” *Science*, **289**, 930 (2000). (cité pages [39](#), [92](#))
- [117] L. Toraille, A. Hilberer, T. Plisson, M. Lesik, M. Chipaux, B. Vindolet, C. Pépin, F. Ocelli, M. Schmidt, T. Debuisschert, N. Guignot, J.-P. Itié, P. Loubeyre, and J.-F. Roch. “Combined synchrotron x-ray diffraction and NV diamond magnetic microscopy measurements at high pressure.” *New Journal of Physics*, **22**, 103063 (2020). (cité pages [46](#), [120](#), [161](#))
- [118] L. Toraille. *Utilisation de Centres NV Comme Capteurs de Champs Magnétiques à Haute Pression Dans Des Cellules à Enclumes de Diamant*. These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE) (2019). (cité pages [46](#), [127](#), [129](#), [133](#), [161](#))
- [119] M. Lesik, T. Plisson, L. Toraille, J. Renaud, F. Ocelli, 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 46, 120, 124, 127)
- [120] 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 pages 46, 124, 125)
- [121] M. J. Turner, N. Langellier, R. Bainbridge, D. Walters, S. Meesala, T. M. Babinec, P. Kehayias, A. Yacoby, E. Hu, M. Loncar, R. L. Walsworth, and E. V. Levine. “Magnetic Field Fingerprinting of Integrated-Circuit Activity with a Quantum Diamond Microscope.” *Physical Review Applied*, **14**, 014097 (2020). (cité page 46)
- [122] D. Broadway, S. Lillie, S. Scholten, D. Rohner, N. Dontschuk, P. Maletinsky, J.-P. Tetienne, and L. Hollenberg. “Improved Current Density and Magnetization Reconstruction Through Vector Magnetic Field Measurements.” *Physical Review Applied*, **14**, 024076 (2020). (cité page 46)
- [123] J.-P. Tetienne, N. Dontschuk, D. A. Broadway, A. Stacey, D. A. Simpson, and L. C. L. Hollenberg. “Quantum imaging of current flow in graphene.” *Science Advances*, **3**, e1602429 (2017). (cité page 46)
- [124] 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 46)
- [125] I. Bertelli, J. J. Carmiggelt, T. Yu, B. G. Simon, C. C. Pothoven, G. E. W. Bauer, Y. M. Blanter, J. Aarts, and T. van der Sar. “Magnetic resonance imaging of spin-wave transport and interference in a magnetic insulator.” *Science Advances*, **6**, eabd3556 (2020). (cité page 46)
- [126] D. A. Simpson, J.-P. Tetienne, J. M. McCoe, K. Ganesan, L. T. Hall, S. Petrou, R. E. Scholten, and L. C. L. Hollenberg. “Magneto-optical imaging of thin magnetic films using spins in diamond.” *Scientific Reports*, **6**, 22797 (2016). (cité page 46)
- [127] P. Appel, E. Neu, M. Ganzhorn, A. Barfuss, M. Batzer, M. Gratz, A. Tschöpe, and P. Maletinsky. “Fabrication of all diamond scanning probes for nanoscale magnetometry.” *Review of Scientific Instruments*, **87**, 063703 (2016). (cité pages 47, 53, 54, 56)
- [128] P. Maletinsky, S. Hong, M. S. Grinolds, B. Hausmann, M. D. Lukin, R. L. Walsworth, M. Loncar, and A. Yacoby. “A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres.” *Nature Nanotechnology*, **7**, 320 (2012). (cité pages 47, 48, 53, 83)
- [129] B. M. Chernobrod and G. P. Berman. “Spin microscope based on optically detected magnetic resonance.” *Journal of Applied Physics*, **97**, 014903 (2004). (cité page 48)

- [130] 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 pages 48, 52, 83)
- [131] L. Rondin, J.-P. Tetienne, P. Spinicelli, C. Dal Savio, K. Karrai, G. Dantelle, A. Thia-ville, S. Rohart, J.-F. Roch, and V. Jacques. “Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer.” *Applied Physics Letters*, **100**, 153118 (2012). (cité pages 48, 52, 59, 83, 84, 89, 96, 98, 105, 107)
- [132] R. J. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato, and D. D. Awschalom. “Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond.” *Nature Physics*, **1**, 94 (2005). (cité page 50)
- [133] A. Beveratos. *Réalisation expérimentale d’une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés individuels dans le diamant ; application à la cryptographie quantique*. Thèse de Doctorat, Université Paris Sud - Paris XI (2002). (cité pages 51, 53)
- [134] J. M. Binder, A. Stark, N. Tomek, J. Scheuer, F. Frank, K. D. Jahnke, C. Müller, S. Schmitt, M. H. Metsch, T. Unden, T. Gehring, A. Huck, U. L. Andersen, L. J. Rogers, and F. Jelezko. “Qudi: A modular python suite for experiment control and data processing.” *SoftwareX*, **6**, 85 (2017). (cité page 52)
- [135] T. Akiyama, U. Staufer, N. F. de Rooij, P. Frederix, and A. Engel. “Symmetrically arranged quartz tuning fork with soft cantilever for intermittent contact mode atomic force microscopy.” *Review of Scientific Instruments*, **74**, 112 (2003). (cité pages 52, 54, 56)
- [136] T. De guillebon. *Développement d’un Magnétomètre à Balayage à Température Cryogénique Basé Sur La Résonance Du Spin Électronique Du Centre Coloré NV Du Diamant*. These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE) (2018). (cité pages 52, 55, 59, 84, 89, 96, 98, 105)
- [137] A. Cuche, A. Drezet, Y. Sonnefraud, O. Faklaris, F. Treussart, J.-F. Roch, and S. Huant. “Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip.” *Optics Express*, **17**, 19969 (2009). (cité page 52)
- [138] “QZabre-LLC.” <https://qzabre.com/>. (cité pages 52, 54, 60, 67, 95, 106)
- [139] qnami. “Qnami - Quantum sensing with Scanning NV Magnetometry.” <https://qnami.ch/>. (cité pages 52, 106)
- [140] N. Hedrich, D. Rohner, M. Batzer, P. Maletinsky, and B. J. Shields. “Parabolic Diamond Scanning Probes for Single-Spin Magnetic Field Imaging.” *Physical Review Applied*, **14**, 064007 (2020). (cité page 56)

-
- [141] T. de Guillebon, B. Vindolet, J.-F. Roch, V. Jacques, and L. Rondin. “Temperature dependence of the longitudinal spin relaxation time T1 of single nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds.” *Physical Review B*, **102**, 165427 (2020). (cité page 56)
- [142] C. Meyer, O. Sqalli, H. Lorenz, and K. Karrai. “Slip-stick step-scanner for scanning probe microscopy.” *Review of Scientific Instruments*, **76**, 063706 (2005). (cité page 56)
- [143] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert. “Nearly total spin polarization in La₂/3Sr₁/3MnO₃ from tunneling experiments.” *Applied Physics Letters*, **82**, 233 (2003). (cité page 57)
- [144] Attocube. <https://www.attocube.com/en>. (cité page 59)
- [145] A. Faraon, P. E. Barclay, C. Santori, K.-M. C. Fu, and R. G. Beausoleil. “Resonant enhancement of the zero-phonon emission from a colour centre in a diamond cavity.” *Nature Photonics*, **5**, 301 (2011). (cité page 61)
- [146] J. P. Hadden, J. P. Harrison, A. C. Stanley-Clarke, L. Marseglia, Y.-L. D. Ho, B. R. Patton, J. L. O’Brien, and J. G. Rarity. “Strongly enhanced photon collection from diamond defect centers under microfabricated integrated solid immersion lenses.” *Applied Physics Letters*, **97**, 241901 (2010). (cité page 61)
- [147] T. Wolf, P. Neumann, K. Nakamura, H. Sumiya, T. Ohshima, J. Isoya, and J. Wrachtrup. “Subpicotesla Diamond Magnetometry.” *Physical Review X*, **5**, 041001 (2015). (cité page 61)
- [148] W. F. Brown. “Theory of the Approach to Magnetic Saturation.” *Physical Review*, **58**, 736 (1940). (cité page 64)
- [149] J. Cao, Y. Chen, T. Jin, W. Gan, Y. Wang, Y. Zheng, H. Lv, S. Cardoso, D. Wei, and W. S. Lew. “Spin orbit torques induced magnetization reversal through asymmetric domain wall propagation in Ta/CoFeB/MgO structures.” *Scientific Reports*, **8**, 1 (2018). (cité page 66)
- [150] Editorial. “More than just room temperature.” *Nature Materials*, **9**, 951 (2010). (cité page 68)
- [151] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera, and A. H. MacDonald. “Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors.” *Reviews of Modern Physics*, **78**, 809 (2006). (cité page 68)
- [152] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. “(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs.” *Applied Physics Letters*, **69**, 363 (1996). (cité page 68)
- [153] L. Besombes, D. Ferrand, H. Mariette, and J. Cibert. “Bulletin de la S.F.P.” **153**, 5 (2006). (cité page 68)

- [154] J. K. Furdyna. “Diluted magnetic semiconductors.” *Journal of Applied Physics*, **64**, R29 (1988). (cité page 68)
- [155] J. C. Slonczewski. “Current-driven excitation of magnetic multilayers.” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **159**, L1 (1996). (cité page 68)
- [156] J.-P. Adam, N. Vernier, J. Ferré, A. Thiaville, V. Jeudy, A. Lemaître, L. Thevenard, and G. Faini. “Nonadiabatic spin-transfer torque in (Ga,Mn)As with perpendicular anisotropy.” *Physical Review B*, **80**, 193204 (2009). (cité page 68)
- [157] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura, and H. Ohno. “Current-induced domain-wall switching in a ferromagnetic semiconductor structure.” *Nature*, **428**, 539 (2004). (cité pages 68, 69)
- [158] C. Gourdon, A. Doulat, V. Jeudy, K. Khazen, H. J. von Bardeleben, L. Thevenard, and A. Lemaître. “Determination of the micromagnetic parameters in (Ga,Mn)As using domain theory.” *Physical Review B*, **76**, 241301 (2007). (cité page 69)
- [159] J. Honolka, L. H. Diez, R. K. Kremer, K. Kern, E. Placidi, and F. Arciprete. “Temperature-dependent Néel wall dynamics in GaMnAs/GaAs.” *New Journal of Physics*, **12**, 093022 (2010). (cité page 69)
- [160] A. Thiaville, S. Rohart, É. Jué, V. Cros, and A. Fert. “Dynamics of Dzyaloshinskii domain walls in ultrathin magnetic films.” *EPL (Europhysics Letters)*, **100**, 57002 (2012). (cité page 69)
- [161] A. Lemaître, A. Miard, L. Travers, O. Mauguin, L. Largeau, C. Gourdon, V. Jeudy, M. Tran, and J.-M. George. “Strain control of the magnetic anisotropy in (Ga,Mn)(As,P) ferromagnetic semiconductor layers.” *Applied Physics Letters*, **93**, 021123 (2008). (cité page 70)
- [162] J.-P. Tetienne. *Un Microscope de Champ Magnétique Basé Sur Le Défaut Azote-Lacune Du Diamant : Réalisation et Application à l'étude de Couches Ferromagnétiques Ultraminces*. Ecole normale supérieure de Cachan (2014). (cité pages 83, 86)
- [163] A. Finco, A. Haykal, R. Tanos, F. Fabre, S. Chouaieb, W. Akhtar, I. Robert-Philip, W. Legrand, F. Ajejas, K. Bouzehouane, N. Reyren, T. Devolder, J.-P. Adam, J.-V. Kim, V. Cros, and V. Jacques. “Imaging non-collinear antiferromagnetic textures via single spin relaxometry.” *Nature Communications*, **12**, 767 (2021). (cité page 84)
- [164] L. Stefan, A. K. C. Tan, B. Vindolet, M. Högen, D. Thian, H. K. Tan, L. Rondin, H. S. Knowles, J.-F. Roch, A. Soumyanarayanan, and M. Atatüre. “Multi-Angle Reconstruction of Domain Morphology with All-Optical Diamond Magnetometry.” *arXiv:2101.10331* (2021). (cité pages 84, 94, 98, 101, 110)

-
- [165] 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 86)
- [166] 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 86)
- [167] L. J. Rogers, S. Armstrong, M. J. Sellars, and N. B. Manson. “Infrared emission of the NV centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies.” *New Journal of Physics*, **10**, 103024 (2008). (cité page 86)
- [168] V. M. Acosta, E. Bauch, A. Jarmola, L. J. Zipp, M. P. Ledbetter, and D. Budker. “Broadband magnetometry by infrared-absorption detection of nitrogen-vacancy ensembles in diamond.” *Applied Physics Letters*, **97**, 174104 (2010). (cité page 86)
- [169] L. Stefan. *Scanning Magnetometry with Single-Spin Sensors*. Thèse de Doctorat, University of Bristol (2020). (cité pages 86, 87, 88, 101)
- [170] J. Zhang, L. Xu, G. Bian, P. Fan, M. Li, W. Liu, and H. Yuan. “Diamond Nitrogen-Vacancy Center Magnetometry: Advances and Challenges.” *arXiv:2010.10231 [physics, physics:quant-ph]* (2020). (cité page 88)
- [171] D. A. Broadway, J. D. A. Wood, L. T. Hall, A. Stacey, M. Markham, D. A. Simpson, J.-P. Tetienne, and L. C. L. Hollenberg. “Anticrossing Spin Dynamics of Diamond Nitrogen-Vacancy Centers and All-Optical Low-Frequency Magnetometry.” *Physical Review Applied*, **6**, 064001 (2016). (cité page 88)
- [172] R. Fischer, A. Jarmola, P. Kehayias, and D. Budker. “Optical polarization of nuclear ensembles in diamond.” *Physical Review B*, **87**, 125207 (2013). (cité page 88)
- [173] H. Zheng, Z. Sun, G. Chatzidrosos, C. Zhang, K. Nakamura, H. Sumiya, T. Ohshima, J. Isoya, J. Wrachtrup, A. Wickenbrock, and D. Budker. “Microwave-Free Vector Magnetometry with Nitrogen-Vacancy Centers along a Single Axis in Diamond.” *Physical Review Applied*, **13**, 044023 (2020). (cité page 91)
- [174] 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 91)
- [175] W. Legrand, D. Maccariello, F. Ajejas, S. Collin, A. Vecchiola, K. Bouzehouane, N. Reyren, V. Cros, and A. Fert. “Room-temperature stabilization of antiferromagnetic skyrmions in synthetic antiferromagnets.” *Nature Materials*, **19**, 34 (2020). (cité pages 91, 93)

- [176] W. Legrand, J.-Y. Chauleau, D. Maccariello, N. Reyren, S. Collin, K. Bouzehouane, N. Jaouen, V. Cros, and A. Fert. “Hybrid chiral domain walls and skyrmions in magnetic multilayers.” *Science Advances*, **4**, eaat0415 (2018). (cité pages 91, 93)
- [177] S. Heinze, K. von Bergmann, M. Menzel, J. Brede, A. Kubetzka, R. Wiesendanger, G. Bihlmayer, and S. Blügel. “Spontaneous atomic-scale magnetic skyrmion lattice in two dimensions.” *Nature Physics*, **7**, 713 (2011). (cité pages 91, 93)
- [178] A. Hrabec, J. Sampaio, M. Belmeguenai, I. Gross, R. Weil, S. M. Chérif, A. Stashkevich, V. Jacques, A. Thiaville, and S. Rohart. “Current-induced skyrmion generation and dynamics in symmetric bilayers.” *Nature Communications*, **8**, 15765 (2017). (cité pages 91, 93, 106)
- [179] N. Romming, C. Hanneken, M. Menzel, J. E. Bickel, B. Wolter, K. von Bergmann, A. Kubetzka, and R. Wiesendanger. “Writing and Deleting Single Magnetic Skyrmions.” *Science*, **341**, 636 (2013). (cité pages 91, 93)
- [180] T. van der Sar, F. Casola, R. Walsworth, and A. Yacoby. “Nanometre-scale probing of spin waves using single electron spins.” *Nature Communications*, **6**, 7886 (2015). (cité page 92)
- [181] Z. Deng, E. Yenilmez, J. Leu, J. E. Hoffman, E. W. J. Straver, H. Dai, and K. A. Moler. “Metal-coated carbon nanotube tips for magnetic force microscopy.” *Applied Physics Letters*, **85**, 6263 (2004). (cité page 92)
- [182] Mumax3. <https://github.com/mumax/3>. (cité page 98)
- [183] G. D. Evangelidis and E. Z. Psarakis. “Parametric Image Alignment Using Enhanced Correlation Coefficient Maximization.” *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, **30**, 1858 (2008). (cité page 110)
- [184] I. A. Kruglov, A. G. Kvashnin, A. F. Goncharov, A. R. Oganov, S. S. Lobanov, N. Holtgrewe, S. Jiang, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, and A. V. Yanilkin. “Uranium polyhydrides at moderate pressures: Prediction, synthesis, and expected superconductivity.” *Science Advances*, **4**, eaat9776 (2018). (cité page 118)
- [185] N. P. Salke, M. M. Davari Esfahani, Y. Zhang, I. A. Kruglov, J. Zhou, Y. Wang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, J. Liu, A. R. Oganov, and J.-F. Lin. “Synthesis of clathrate cerium superhydride CeH₉ at 80-100 GPa with atomic hydrogen sublattice.” *Nature Communications*, **10**, 4453 (2019). (cité page 118)
- [186] B. Loret, A. Forget, J.-B. Moussy, S. Poissonnet, P. Bonnaillie, G. Collin, P. Thuéry, A. Sacuto, and D. Colson. “Crystal Growth and Characterization of HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} Superconductors with the Highest Critical Temperature at Ambient Pressure.” *Inorganic Chemistry*, **56**, 9396 (2017). (cité page 119)

-
- [187] A. Yamamoto, N. Takeshita, C. Terakura, and Y. Tokura. “High pressure effects revisited for the cuprate superconductor family with highest critical temperature.” *Nature Communications*, **6**, 8990 (2015). (cité pages [119](#), [149](#))
- [188] 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 [119](#))
- [189] 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 [119](#))
- [190] 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 page [119](#))
- [191] 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 page [119](#))
- [192] 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 [119](#))
- [193] 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 [119](#))
- [194] N. N. Greenwood. *Mössbauer Spectroscopy*. Springer Science & Business Media (2012). (cité page [119](#))
- [195] T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakaki, and M. Seto. “Development of an energy-domain ^{57}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 [120](#))
- [196] 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 page [120](#))
- [197] 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 [120](#))
- [198] O. Mathon, F. Baudelet, 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 [120](#))

- [199] 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 page 120)
- [200] 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 123)
- [201] R. Boehler and K. D. Hantsetters. “New anvil designs in diamond-cells.” *High Pressure Research*, **24**, 391 (2004). (cité page 123)
- [202] Almax. <https://www.almax-easylab.com/index.aspx>. (cité pages 123, 131)
- [203] 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*. These de doctorat, Paris Sciences et Lettres (ComUE) (2019). (cité pages 123, 126, 134)
- [204] S. Lyapin, I. Ilichev, A. Novikov, V. Davydov, and V. Agafonov. “Study of optical properties of the NV and SiV centres in diamond at high pressures.” *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **9**, 55 (2018). (cité pages 124, 135, 139, 140, 141, 143, 145, 146, 149, 156, 157)
- [205] 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- Center under Pressure.” *Physical Review Letters*, **112**, 047601 (2014). (cité pages 124, 128, 129, 135, 139, 140, 141, 145, 146, 149)
- [206] 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 pages 124, 139, 140, 141, 145, 146, 149)
- [207] M. Lesik, T. Plays, A. Tallaire, J. Achard, O. Brinza, L. William, M. Chipaux, L. Toraille, T. Debuisschert, A. Gicquel, J. F. Roch, and V. Jacques. “Preferential orientation of NV defects in CVD diamond films grown on (113)-oriented substrates.” *Diamond and Related Materials*, **56**, 47 (2015). (cité page 124)
- [208] 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 124)
- [209] 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*. These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE) (2019). (cité page 124)

-
- [210] Orsay-Physics. <https://www.orsayphysics.com/>. (cité page [124](#))
- [211] 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 [124](#), [131](#))
- [212] J. Botsoa, T. Sauvage, M.-P. Adam, P. Desgardin, E. Leoni, B. Courtois, F. Treussart, and M.-F. Barthe. “Optimal conditions for NV- center formation in type-1b diamond studied using photoluminescence and positron annihilation spectroscopies.” *Physical Review B*, **84**, 125209 (2011). (cité page [124](#))
- [213] 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 pages [126](#), [134](#), [135](#), [155](#))
- [214] 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 pages [128](#), [129](#))
- [215] V. Ivády, T. Simon, J. R. Maze, I. A. Abrikosov, and A. Gali. “Pressure and temperature dependence of the zero-field splitting in the ground state of NV centers in diamond: A first-principles study.” *Physical Review B*, **90**, 235205 (2014). (cité page [129](#))
- [216] T. Okuchi, R. J. Hemley, and H.-k. Mao. “Radio frequency probe with improved sensitivity for diamond anvil cell nuclear magnetic resonance.” *Review of Scientific Instruments*, **76**, 026111 (2005). (cité page [130](#))
- [217] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, V. Jacques, P. R. Hemmer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. “Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond.” *Nature Materials*, **8**, 383 (2009). (cité page [131](#))
- [218] T. Staudacher, F. Ziem, L. Häussler, R. Stöhr, S. Steinert, F. Reinhard, J. Scharpf, A. Denisenko, and J. Wrachtrup. “Enhancing the spin properties of shallow implanted nitrogen vacancy centers in diamond by epitaxial overgrowth.” *Applied Physics Letters*, **101**, 212401 (2012). (cité page [131](#))
- [219] F. Occelli, P. Loubeyre, and R. LeToullec. “Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa.” *Nature Materials*, **2**, 151 (2003). (cité pages [133](#), [140](#), [159](#))
- [220] M. Romanova. *Theoretical Study of the Many-Body Electronic States of Defects in Diamond : The Case of the NV Center under High Pressure*. These de doctorat, Institut polytechnique de Paris (2019). (cité pages [135](#), [136](#), [140](#), [141](#), [145](#), [146](#), [147](#), [162](#))

- [221] M. S. J. Barson. “The mechanical and thermal properties of the nitrogen-vacancy centre in diamond.” (2018). (cité pages [135](#), [136](#), [137](#), [138](#), [145](#), [148](#))
- [222] A. E. Hughes and W. A. Runciman. “Uniaxial stress splitting of doubly degenerate states of tetragonal and trigonal centres in cubic crystals.” *Proceedings of the Physical Society*, **90**, 827 (1967). (cité pages [135](#), [136](#), [137](#), [145](#))
- [223] A. A. Kaplyanskii. “Effect of Elastic Deformation by Uniaxial Compression and Elongation of Crystals on the Spectra of Local Anisotropic Centers in a Cubic Lattice I.” *Optics and Spectroscopy*, **7**, 406 (1959). (cité pages [135](#), [136](#))
- [224] A. A. Kaplyanskii. “Computation of Deformation Splitting of Spectral Transitions in Cubic Crystals.” *Optics and Spectroscopy*, **16**, 557 (1964). (cité pages [136](#), [145](#))
- [225] F. Grazioso, B. R. Patton, P. Delaney, M. L. Markham, D. J. Twitchen, and J. M. Smith. “Measurement of the full stress tensor in a crystal using photoluminescence from point defects: The example of nitrogen vacancy centers in diamond.” *Applied Physics Letters*, **103**, 101905 (2013). (cité pages [137](#), [145](#))
- [226] I. B. Bersuker and Cambridge University Press. *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.; New York (2006). (cité page [137](#))
- [227] H. A. Jahn, E. Teller, and F. G. Donnan. “Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy.” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, **161**, 220 (1937). (cité page [137](#))
- [228] G. Davies and M. F. Hamer. “Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond.” *Proc. R. Soc. Lond. A*, **348**, 285 (1976). (cité pages [137](#), [139](#), [145](#), [146](#))
- [229] A. Barfuss, M. Kasperczyk, J. Kölbl, and P. Maletinsky. “Spin-stress and spin-strain coupling in diamond-based hybrid spin oscillator systems.” *Physical Review B*, **99**, 174102 (2019). (cité page [138](#))
- [230] J. Hubbard and B. H. Flowers. “Electron correlations in narrow energy bands.” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **276**, 238 (1963). (cité page [140](#))
- [231] K. Kunc, I. Loa, and K. Syassen. “Equation of state and phonon frequency calculations of diamond at high pressures.” *Physical Review B*, **68**, 094107 (2003). (cité page [140](#))
- [232] K. W. Lee, D. Lee, P. Ovarthaiyapong, J. Minguzzi, J. R. Maze, and A. C. Bleszynski Jayich. “Strain Coupling of a Mechanical Resonator to a Single Quantum Emitter in Diamond.” *Physical Review Applied*, **6**, 034005 (2016). (cité page [148](#))
- [233] K.-M. C. Fu, C. Santori, P. E. Barclay, L. J. Rogers, N. B. Manson, and R. G. Beusoleil. “Observation of the Dynamic Jahn-Teller Effect in the Excited States of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond.” *Physical Review Letters*, **103**, 256404 (2009). (cité page [148](#))

-
- [234] V. Hizhnyakov, V. Boltrushko, H. Kaasik, and I. Sildos. “Strong Jahn–Teller effect in the excited state: Anomalous temperature dependence of the zero-phonon line.” *The Journal of Chemical Physics*, **119**, 6290 (2003). (cité page 148)
- [235] B. J.-P. Pingault. *The Silicon-Vacancy Centre in Diamond for Quantum Information Processing*. Thesis, University of Cambridge (2017). (cité pages 151, 152)
- [236] A. T. Collins, M. Kamo, and Y. Sato. “A spectroscopic study of optical centers in diamond grown by microwave-assisted chemical vapor deposition.” *Journal of Materials Research*, **5**, 2507 (1990). (cité page 151)
- [237] U. F. S. D’Haenens-Johansson, A. M. Edmonds, B. L. Green, M. E. Newton, G. Davies, P. M. Martineau, R. U. A. Khan, and D. J. Twitchen. “Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond.” *Physical Review B*, **84**, 245208 (2011). (cité page 151)
- [238] T. Iwasaki, F. Ishibashi, Y. Miyamoto, Y. Doi, S. Kobayashi, T. Miyazaki, K. Tahara, K. D. Jahnke, L. J. Rogers, B. Naydenov, F. Jelezko, S. Yamasaki, S. Nagamachi, T. Inubushi, N. Mizuochi, and M. Hatano. “Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond.” *Scientific Reports*, **5**, 12882 (2015). (cité page 151)
- [239] A. M. Zaitsev. “Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond.” *Physical Review B*, **61**, 12909 (2000). (cité page 151)
- [240] J. P. Goss, P. R. Briddon, and M. J. Shaw. “Density functional simulations of silicon-containing point defects in diamond.” *Physical Review B*, **76**, 075204 (2007). (cité page 151)
- [241] J. P. Goss, R. Jones, S. J. Breuer, P. R. Briddon, and S. Öberg. “The Twelve-Line 1.682 eV Luminescence Center in Diamond and the Vacancy-Silicon Complex.” *Physical Review Letters*, **77**, 3041 (1996). (cité page 151)
- [242] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, and C. Becher. “Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium.” *New Journal of Physics*, **13**, 025012 (2011). (cité page 151)
- [243] Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov, and N. V. Surovtsev. “Germanium: A new catalyst for diamond synthesis and a new optically active impurity in diamond.” *Scientific Reports*, **5**, 14789 (2015). (cité page 151)
- [244] C. Hepp, T. Müller, V. Waselowski, J. N. Becker, B. Pingault, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, A. Gali, J. R. Maze, M. Atatüre, and C. Becher. “Electronic Structure of the Silicon Vacancy Color Center in Diamond.” *Physical Review Letters*, **112**, 036405 (2014). (cité page 151)
- [245] E. Neu, C. Hepp, M. Hauschild, S. Gsell, M. Fischer, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, M. Schreck, and C. Becher. “Low-temperature investigations of single sili-

- con vacancy colour centres in diamond.” *New Journal of Physics*, **15**, 043005 (2013). (cité page [151](#))
- [246] S. E. Harris. “Electromagnetically Induced Transparency.” *Physics Today*, **50**, 36 (1997). (cité page [151](#))
- [247] C. Weinzetl, J. Görlitz, J. N. Becker, I. A. Walmsley, E. Poem, J. Nunn, and C. Becher. “Coherent Control and Wave Mixing in an Ensemble of Silicon-Vacancy Centers in Diamond.” *Physical Review Letters*, **122**, 063601 (2019). (cité page [151](#))
- [248] S. Maity, L. Shao, S. Bogdanović, S. Meesala, Y.-I. Sohn, N. Sinclair, B. Pingault, M. Chalupnik, C. Chia, L. Zheng, K. Lai, and M. Loncar. “Coherent acoustic control of a single silicon vacancy spin in diamond.” *Nature Communications*, **11**, 193 (2020). (cité page [151](#))
- [249] M. D. Feudis, A. Tallaire, L. Nicolas, O. Brinza, P. Goldner, G. Hétet, F. Bénédic, and J. Achard. “Large-Scale Fabrication of Highly Emissive Nanodiamonds by Chemical Vapor Deposition with Controlled Doping by SiV and GeV Centers from a Solid Source.” *Advanced Materials Interfaces*, **7**, 1901408 (2020). (cité pages [153](#), [155](#))
- [250] A. Tallaire, O. Brinza, M. De Feudis, A. Ferrier, N. Touati, L. Binet, L. Nicolas, T. Delord, G. Hétet, T. Herzig, S. Pezzagna, P. Goldner, and J. Achard. “Synthesis of Loose Nanodiamonds Containing Nitrogen-Vacancy Centers for Magnetic and Thermal Sensing.” *ACS Applied Nano Materials*, **2**, 5952 (2019). (cité page [153](#))
- [251] A. Lakshmanan. *Sintering of Ceramics: New Emerging Techniques*. Books on Demand (2012). (cité page [153](#))
- [252] A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Sedov, A. Khomich, I. Vlasov, A. Khomich, N. Trofimov, V. Krivobok, S. Nikolaev, R. Khmel'nitskii, and V. Saraykin. “Photoluminescence of SiV centers in single crystal CVD diamond in situ doped with Si from silane.” *physica status solidi (a)*, **212**, 2525 (2015). (cité page [154](#))
- [253] S. Lindner, A. Bommer, A. Muzha, A. Krueger, L. Gines, S. Mandal, O. Williams, E. Londero, A. Gali, and C. Becher. “Strongly inhomogeneous distribution of spectral properties of silicon-vacancy color centers in nanodiamonds.” *New Journal of Physics*, **20**, 115002 (2018). (cité page [156](#))

Titre : Utilisation des défauts du diamant comme capteurs en conditions extrêmes.

Mots clés : Centre NV, Magnétométrie, Cellule à enclumes de diamant, Température cryogénique, Haute pression, Centre SiV, Centre GeV.

Résumé : La magnétométrie à centre NV du diamant est une technique d'imagerie magnétique bien établie permettant de réaliser des mesures quantitatives et non-perturbatives du champ magnétique avec une résolution allant du micromètre jusqu'au nanomètre. Ce mémoire de thèse décrit la mise en place d'expériences de magnétométrie NV dans des conditions expérimentales complexes, encore peu étudiées à l'aide du centre NV du diamant : les températures cryogéniques, les hautes pressions et les matériaux magnétiques fortement aimantés. Notre objectif est de repousser les limites d'utilisation de cette technique afin d'étendre la gamme des matériaux pouvant être étudiés. Après avoir présenté les propriétés physiques du centre NV dans le premier chapitre, nous appliquerons, dans le chapitre 2, la magnétométrie NV à des expériences à basse température (4 kelvins) avec l'étude du semiconducteur ferromagnétique GaMnAsP. Nous avons ainsi mesuré l'homogénéité des propriétés magnétiques d'un film mince de GaMnAsP. Les résultats présentés dans le chapitre 3 montrent qu'il est également possible de dépasser la limite aux champs forts (quelques mT) qui restreint les applications de la magnétométrie NV. Le protocole mis en place sur le matériau magnétique multicouche [Ir,Co,Pt]₁₄ permet de mesurer la morphologie des structures magnétiques, même dans ce régime de forts champs. Enfin, le chapitre 4 décrit des expériences de magnétométrie NV à haute pression grâce à l'utilisation de la cellule à enclumes de diamant. Nous avons en particulier étudié l'évolution des niveaux d'énergie du centre NV en fonction de la pression grâce à la mesure de son spectre de luminescence. Cette étude a été ensuite étendue à d'autres centres colorés du diamant : les centres SiV et GeV. Ces expériences permettent de comprendre l'effet des contraintes sur les propriétés de ces défauts ponctuels, avec de nombreuses applications tant pour les centres NV, que pour les centres SiV et GeV.

Title: Using diamond defects as sensors in extreme conditions.

Keywords: NV center, Magnetometry, Diamond anvil cell, Cryogenic temperature, High pressure, SiV center, GeV center.

Abstract:

NV center magnetometry is a well-established magnetic imaging technique that provides quantitative and non-perturbative magnetic field measurements with a spatial resolution ranging from the micrometer to the nanometer. This thesis describes the implementation of NV magnetometry measurements under complex experimental conditions, which are still not fully studied using the diamond NV center: cryogenic temperatures, high pressures and magnetic materials with high magnetisation. The purpose of this thesis is to push the limits of NV magnetometry in order to extend the range of materials studied by this technique. After introducing the physical properties of the NV center in the first chapter, we apply, in chapter 2, NV magnetometry to low temperature experiments (4 kelvins) thanks to the study of the ferromagnetic semiconductor GaMnAsP. We measured the homogeneity of the magnetic properties in a GaMnAsP thin film. The results presented in chapter 3 demonstrate that the strong fields limit (of few mT) can be exceeded to widen the applicability of NV magnetometry. The protocol we implemented on [Ir,Co,Pt]₁₄ magnetic multilayer films allows us to measure the morphology of magnetic structures, even in this strong field regime. Finally, Chapter 4 describes high pressure NV magnetometry experiments using the diamond anvil cell. We have studied in particular the evolution of the energy levels structure of the NV center as a function of the pressure thanks to its luminescence spectrum. We then expanded this study to other color centers in diamond: the SiV and GeV centers. These experiments allow the understanding of the effect of strain on these point defects properties, with several applications for NV, SiV and GeV centers.

