



HAL
open science

Capteurs quantiques pour l'étude de matériaux magnétiques bidimensionnels

Florentin Fabre

► **To cite this version:**

Florentin Fabre. Capteurs quantiques pour l'étude de matériaux magnétiques bidimensionnels. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Montpellier, 2022. Français. NNT : 2022UMONS065 . tel-04095210

HAL Id: tel-04095210

<https://theses.hal.science/tel-04095210>

Submitted on 11 May 2023

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Physique

École doctorale Information, Structures, Systèmes

Unité de recherche UMR 5221

Capteurs quantiques pour l'étude de matériaux magnétiques bidimensionnels

Présentée par Florentin FABRE

Le 02 décembre 2022

Sous la direction de Vincent JACQUES

Devant le jury composé de

M. Stéphane BERCIAUD, professeur, CNRS, IPCMS, Strasbourg

M. Clément FAUGERAS, directeur de recherche, CNRS, LNCMI, Grenoble

M. Jean-François ROCH, professeur, ENS-Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette

M. Sébastien PEZZAGNA, assistant professor, Université de Leipzig, Leipzig

M. Matthieu JAMET, chercheur CEA, CEA, SPINTEC, Grenoble

M. Vincent JACQUES, directeur de recherche, CNRS, L2C, Montpellier

Rapporteur

Rapporteur

Président du jury

Examineur

Examineur

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

A mi amigo ralladito

REMERCIEMENTS

Les premières lignes de cette thèse seront pour toi, Vincent. Tu m'as fait confiance, tu m'as accueilli à Montpellier ; durant toute ma thèse, tu m'as soutenu, tu m'as motivé dans mon travail et pour tout cela, je te remercie.

Ces années passées à travailler avec toi m'ont permis de m'épanouir, que ce soit au laboratoire, mais aussi dans ma vie quotidienne (j'ai éteint le panneau publicitaire dans mon salon, par exemple).

Toi et les autres permanents de l'équipe S2QT avez su construire un environnement plaisant et stimulant, ce qui fait qu'aller au laboratoire n'était pas une corvée, j'étais content de me lever le matin pour venir et découvrir de nouvelles choses.

Merci Isabelle, pour ta bonne humeur et tes *nombreuses* histoire ; Pierre, pour les nuits d'hiver dans le froid, la goutte au nez, à se descendre le triangle de Pégase ; Anaïs, je te promets de ramener du sable Guidelois, il y aura probablement du spin dedans ; Guillaume, pour tes piques et blagues affutées et Bernard, pour tes interventions aussi inattendues qu'hilarantes. Et bien entendu, un grand merci à toi aussi Aurore, malgré les nombreuses trahisons (le bureau, la déchetterie, je n'en dirais pas plus...), ça a toujours été un plaisir de travailler avec toi et tes délicieux desserts. Vous avez été pendant l'espace de quelques années un peu comme une seconde famille.

Et cette famille avait de nombreux enfants turbulents, qui m'ont aussi accompagnés et que je souhaite remercier ! Alrik le premier, bien évidemment, avec qui j'ai commencé en thèse. Tu étais toujours là quand il fallait chercher des réponses, même si je maintiens que la recette du cake au fromage ou l'histoire des Pélicans n'a aucun rapport avec l'alignement d'une fibre optique. Les libanaises Rana, Angela et Christine, ça a été un plaisir de travailler et (surtout) de flâner, discuter et **manger** avec vous, entre deux manips. Grâce à vous, j'ai pu apprendre le doux son d'une langue que je ne connaissais pas et le goût délicieux des gâteaux au miel. Adrien et Daria, qui prenaient le temps de sortir Laura quand j'étais un peu surbooké. Yoann bien sûr : PC master race et humour décapant, quelqu'un de très solide avec lequel j'ai bien rigolé ! Thomas, musclé, chemise, beau gosse, qui était bien physicien malgré son air de crypto-tradeur. Thank you Pawan, I enjoyed all those discussions we had while refilling the Helium bath, mostly about how Indians are wonderfull !

De nouvelles têtes sont aussi apparues juste avant que je parte, je suis persuadé que vous allez vous plaire à Montpellier et que vous accomplirez pleins de choses ! Je souhaite surtout un bon courage à Elias, qui va devoir supporter le Maxime... A Tristan aussi, tu es grand et fort, tu peux lui tenir tête, si tu vois ce que je veux dire. Je te souhaite bon courage aussi Felix, ce n'est pas parce que Alrik et Yoann n'ont pas trouvé de spin dans leurs cailloux qu'il faut perdre espoir (LOL) ! Quant à Juliette, sache que ton grand accueil a entièrement été orchestré par Pierre. Je peux balancer, maintenant que je ne suis plus là. Last but not least, Zhao, I wish you the best on the cursed LT setup !

Je ne vais certainement pas oublier le petit rigolo du fond, Maxime, une botlane de trois ans qui a laissé des traces de dents et quelques pommes de pins sur certains bureaux. Bien sûr, tu es la personne avec qui j'ai passé le plus de temps mais j'ai la flemme de faire tout un paragraphe alors je vais être bref et je sais que tu ne m'en voudras pas. Ton aide m'a été très précieuse tout au long de ces trois ans, notamment pour tes compétences graphiques ou encore pour ton concept de la patience... Stupéfiant. Outre cela, tu as été un acolyte parfait, toujours avec une ribambelle de projets pour faire avancer la 'Team S2QTroll'. Bien que tous ne se soient pas réalisés en raison d'un manque de temps principalement, un peu de budget aussi peut être, un chouilla de réalisme, à la limite ? En tous cas, ce fut un réel plaisir de partager ces trois ans avec toi.

J'aimerais aussi remercier Pierre Lefebvre, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire Charles Coulomb, ainsi que tout le personnel, en particulier Stéphanie Martegoutes pour les nombreuses commandes passées, Béatrice Tomberli, pour son aide indéfectible face aux papiers administratifs ainsi que Jean-Christophe Art, pour son efficacité exceptionnelle. Je tiens aussi à remercier le laboratoire du froid et tout spécialement Guilhem, pour les nombreuses discussions, cafés ou glaces à la main, en fonction des saisons.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes avec qui j'ai pu collaboré, avec Anike Purbawati, Johan Coraux et Nicolas Rougemaille de l'Institut Néel, Cedric Robert et Xavier Marie du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets, Matthieu Jamet et Frédéric Bonell de SPINTEC, ainsi que Viktor Ivady et Adam Gali du Wigner Research Center for Physics.

Je remercie aussi Stéphane Berciaud, qui m'a initié au monde de la recherche lors de mon stage de master et qui a par la suite accepté de faire parti de mon jury de thèse et d'être rapporteur de mon mémoire de thèse. Merci Clément Faugeras d'avoir aussi accepté d'être rapporteur de ce mémoire. Je remercie également Sébastien

Pezzagna et Matthieu Jamet pour leur présence en tant qu'examinateur, ainsi que Jean-François Roch pour avoir présidé le jury.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, en commençant par Laura, qui m'a porté à bout de bras contre vents et marées. Tu étais comme le phare de Groix en pleine tempête. E-keit ma vi en da sav, E kavi bazh d'en em harpañ. Allé, on rentre au pays maintenant ! Je remercie aussi mes parents pour leur soutien constant et mon frère, dont la présence à ma soutenance m'a fait chaud au cœur. Gracias a mi familia nica por el apoyo y el cariño diario que me brindaron. La crepa esta la nueva enchilada.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	13
1 Fonctionnement d'un microscope à centre NV à balayage	21
1.1 Le centre NV, un magnétomètre de taille atomique	26
1.1.1 Structure du centre NV et propriétés optiques	26
1.1.2 Détection optique de la résonance magnétique	27
1.1.3 Hamiltonien du niveau fondamental du centre NV	30
1.1.4 Différents régimes de détection du champ magnétique	33
1.1.5 Performance de la magnétométrie par résonance magnétique	36
1.2 Un microscope basé sur le centre NV	38
1.2.1 Microscopie par ensemble de centres NV	38
1.2.2 Principe général de la microscopie NV à balayage	40
1.2.3 Caractéristiques du microscope NV à balayage	43
1.3 Illustrations des différents modes d'imagerie par microscopie NV à balayage	46
1.3.1 Imagerie magnétique quantitative par détection optique de la résonance magnétique	46
1.3.2 Imagerie magnétique qualitative par extinction de photoluminescence	47
2 Imagerie de matériaux bidimensionnels magnétiques par microscopie NV à balayage	55
2.1 Caractérisation de l'aimantation à température ambiante de flocons fins de CrTe₂	57
2.1.1 Caractérisation du cristal massif de 1T-CrTe ₂	57
2.1.2 Exfoliation d'un cristal de CrTe ₂	59
2.1.3 Imagerie de flocons épais par extinction de photoluminescence	62
2.1.4 Imagerie quantitative de flocons fins	68
2.2 Flocons de CrTe₂ encapsulés	76
2.2.1 Encapsulation de matériaux bidimensionnels	76
2.2.2 Mesure de l'aimantation d'un flocon de CrTe ₂ de 25 nm d'épaisseur encapsulé	78
2.2.3 Comportement en température	80
2.3 Etude de films fins de Fe₅GeTe₂ lithographiés	83

2.3.1	<i>Le Fe₅GeTe₂ comme matériau prometteur à haute température de Curie</i>	85
2.3.2	<i>Rectangles lithographiés de 2 × 4 μm²</i>	86
2.3.3	<i>Mesures en température</i>	88
3	<i>Défauts de spin optiquement actifs dans un cristal massif de hBN</i>	93
3.1	<i>Identification du centre V_B⁻ dans des cristaux massifs de hBN mono-isotopiques</i>	97
3.1.1	<i>Problématique de l'identification de la structure d'un défaut ponctuel</i>	97
3.1.2	<i>Création de défauts dans un cristal de hBN mono-isotopique par irradiation de neutrons</i>	99
3.1.3	<i>Analyse de la structure hyperfine</i>	103
3.2	<i>Dynamique de spin des centres V_B⁻ dans hBN</i>	109
3.2.1	<i>Effet de la température sur le spectre de résonance magnétique</i>	110
3.2.2	<i>Contrôle cohérent de l'état de spin d'un ensemble de centres V_B⁻</i>	112
3.2.3	<i>Temps de relaxation longitudinal T₁</i>	115
3.2.4	<i>temps de cohérence transverse T₂[*] et T₂^{echo}</i>	119
3.2.5	<i>Relaxation croisée avec des impuretés paramagnétiques S = 1/2</i>	124
3.3	<i>Etude détaillée des signaux de résonance magnétique associés au centre V_B⁻ dans hBN</i>	127
3.3.1	<i>Une structure complexe de niveaux électroniques</i>	127
3.3.2	<i>Détection de la résonance magnétique de spin de l'état triplet du niveau excité</i>	128
3.3.3	<i>Processus d'absorption à n photons</i>	131
4	<i>Réalisation d'un microscope à centre V_B⁻ dans le hBN</i>	139
4.1	<i>Caractérisation de flocons exfoliés de h¹⁰BN irradiés par neutrons</i>	140
4.1.1	<i>Création de centres V_B⁻ dans hBN</i>	140
4.1.2	<i>Sensibilité aux champs magnétiques d'un flocon exfolié de h¹⁰BN</i>	144
4.2	<i>Imagerie magnétique de flocons exfoliés de CrTe₂ par microscopie à centre V_B⁻</i>	152
4.2.1	<i>Preuve de principe : capteur composé d'un flocon de h¹⁰BN de 85 nm d'épaisseur</i>	152
4.2.2	<i>Amélioration du capteur : cas d'un flocon de h¹⁰BN de 15 nm d'épaisseur</i>	160
	<i>Conclusion</i>	165
A	<i>Présentation détaillée du microscope NV à balayage</i>	169
A.1	<i>Chemin optique du microscope confocal</i>	169

<i>A.2 Composants du microscope à force atomique</i>	170
<i>A.3 Cryostat à bain d'Helium</i>	172
<i>B Méthode de reconstruction de l'aimantation</i>	173
<i>B.1 Reconstruction du champ magnétique B à partir de la mesure de l'unique composante B_{NV}</i>	173
<i>B.2 Relation entre champ magnétique B et aimantation M</i>	175
<i>B.3 Limitations de la méthode de reconstruction de l'aimantation</i>	176
<i>Bibliographie</i>	179

INTRODUCTION

Déclenchée par les succès du graphène [2], la recherche sur les cristaux atomiques bidimensionnels s'est développée extrêmement rapidement au cours de la dernière décennie et reste sans aucun doute un sujet de recherche majeur en physique de la matière condensée [3][4][5]. La famille des matériaux bidimensionnels présente une variété exceptionnelle de propriétés électroniques incluant des isolants, des métaux et semi-métaux, des isolants topologiques, des semi-conducteurs et des supraconducteurs [6][7]. De plus, des couches d'épaisseur mono-atomique avec des propriétés différentes peuvent être assemblées en empilements verticaux, communément appelés hétérostructures de van der Waals [Fig. 1], permettant la conception de matériaux artificiels multifonctionnels aux propriétés ajustables [8]. Les techniques d'assemblage de ces hétérostructures ont progressé rapidement au cours des dernières années, permettant le développement de nouveaux dispositifs miniatures, mécaniquement robustes et flexibles [9][10].

Une perspective prometteuse pour ces hétérostructures est d'améliorer les performances de dispositifs spintroniques, en tirant profit de l'épaisseur atomique des matériaux bidimensionnels, de leurs interfaces de grande qualité ainsi que de la diversité de leurs propriétés. Le graphène présente par exemple un libre parcours moyen des électrons élevé, de quelques micromètres [11]. Les TMDCs (MX_2 , avec $M = Mo, W$ et $X = S, Se, Te$) et les isolants topologiques montrent quant à eux un fort couplage spin-orbite, ce qui est idéal pour générer des courants polarisés en spin. Les TMDCs semi-conducteurs possèdent de plus un fort couplage spin-photon, permettant l'injection de courants polarisés en spin grâce à une excitation optique [12][13]. Cependant, jusqu'à très récemment, un ingrédient essentiel au développement de la spintronique à deux dimensions était manquant : les matériaux magnétiques de van der Waals.

Bien que les cristaux massifs lamellaires magnétiques soient connus depuis plusieurs dizaines d'années [14], la stabilisation d'un ordre magnétique dans un flocon de van der Waals est restée pendant longtemps inaccessible. Afin d'en comprendre les raisons, il faut se pencher sur les origines du magnétisme. Dans un cristal tridimensionnel, le magnétisme consiste en un arrangement ordonné des moments magnétiques à l'échelle macroscopique, via l'interaction d'échange. Cette

[2] *NOVOSELOV et al., Science, (2004)*

[3] *GEIM et NOVOSELOV, Nature Materials, (2007)*

[4] *GEIM, Science, (2009)*

[5] *NOVOSELOV et al., Nature, (2012)*

[6] *MAS-BALLESTÉ et al., Nanoscale, (2011)*

[7] *XU et al., Chemical, (2013)*

[8] *GEIM et GRIGORIEVA, Nature, (2013)*

[9] *LIU et al., Nature Reviews Materials, (2016)*

[10] *NOVOSELOV et al., Science, (2016)*

[11] *HAN et al., Nature Nanotechnology, (2014)*

[12] *AVSAR et al., ACS Nano, (2017)*

[13] *LUO et al., Nano Letters, (2017)*

[14] *JONGH, PCMAALS, (1990)*

hBN, graphène, WSe₂, Bi₂Te₃
 + aimant 2D : CrI₃, Cr₂Ge₂Te₆, Fe₃GeTe₂

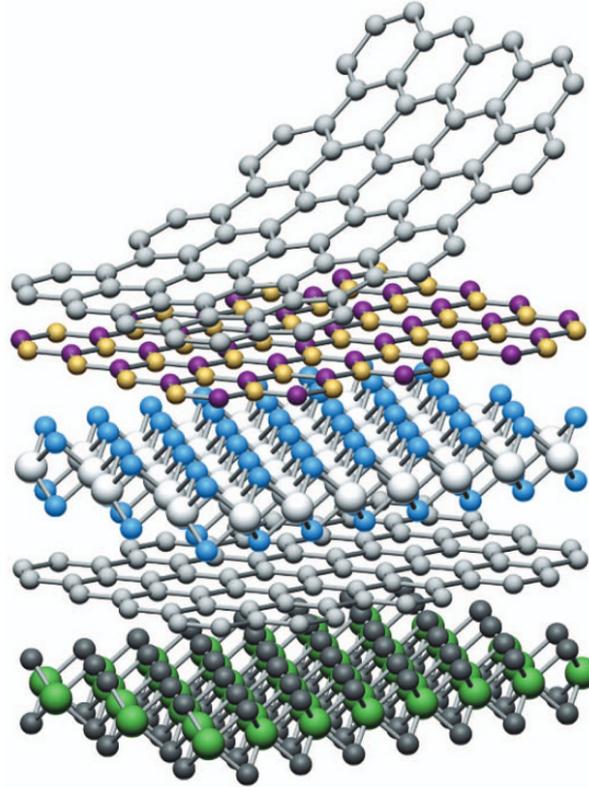


FIGURE 1 – Principe d'une hétérostructure de van der Waals, adapté de la référence [8].

interaction tend à aligner les spins entre eux (anti)parallèlement pour un matériau (anti)ferromagnétique. Cependant, pour une température T finie, les fluctuations thermiques tendent à désaligner les spins, si bien que l'ordre magnétique est détruit pour une température supérieure à la température de Curie, T_C . On dit que le système a une transition de phase à la température T_C .

Dans le cas d'un système magnétique à deux dimensions, le théorème de Mermin-Wagner stipule que pour un milieu isotrope, tout ordre magnétique à l'échelle macroscopique est détruit par l'excitation thermique massive de magnons, ceci dès que la température est non-nulle [15]. Une solution à ce problème consiste à induire une anisotropie magnétique dans le système, afin d'ouvrir un gap d'énergie dans la relation de dispersion des magnons. Une certaine énergie thermique est alors nécessaire pour activer les magnons, permettant ainsi la stabilisation d'un ordre magnétique à l'échelle macroscopique à des température non nulles [16].

C'est en 2017 qu'un ordre magnétique a été observé pour la première fois dans des flocons atomiquement fins de CrI₃ [17] et de Cr₂Ge₂Te₆ [18]. Il s'en

[15] MERMIN et WAGNER, Physical Review Letters, (1966)

[16] BRUNO, MRS Proceedings, (1991)

est suivi un considérable effort de recherche au niveau international, permettant d'ajouter rapidement de nombreux nouveaux membres à la famille des matériaux de van der Waals magnétiques, tels que des matériaux ferromagnétiques semi-conducteurs avec le MnSe_2 [19] ou métalliques, avec le Fe_3GeTe_2 [20][21], ainsi que des matériaux antiferromagnétiques, avec les MPX_3 (où M est un métal de transition et $X = \text{S}$ ou Se) [22][23][24].

La découverte des aimants de van der Waals a ouvert de nombreuses opportunités de recherche, tant en physique fondamentale que pour le développement d'applications.

- La possibilité d'intégrer les aimants bidimensionnels dans des hétérostructures, permet d'envisager le développement de nouveaux dispositifs basés sur des effets d'interfaces [25], de magnétorésistance et de magnéto-optique. Des premiers dispositifs spintroniques ont d'ailleurs déjà été réalisés. Des jonctions tunnels utilisant comme barrière à effet tunnel du graphène [26] et du nitrure de bore hexagonal (hBN) [27] ont été fabriquées, présentant des magnétorésistances tunnels (TMR) de 1% et 50% respectivement. De plus, des jonctions tunnels entièrement assemblées à partir de matériaux bidimensionnels Fe_3GeTe_2 -hBN- Fe_3GeTe_2 ont montré une magnétorésistance tunnel de 160% [28]. D'autres dispositifs ont aussi été développés, tels que des "spin-valve" graphite- CrI_3 -graphite, démontrant une forte magnétorésistance tunnel [29].
- La grande sensibilité des aimants de van der Waals aux stimuli externes permet de contrôler électriquement leurs propriétés magnétiques, ce qui est un point clef dans le but de réduire la consommation énergétique des dispositifs spintroniques. Par exemple, il a été démontré que l'application d'un dopage électrostatique ou d'un champ électrique modifie le champ coercitif d'une bi-couche de CrI_3 [30][31][32] et augmente sa température de Curie [32].
- D'un point de vue plus fondamental, les matériaux magnétiques de van der Waals semblent être des plateformes idéales pour étudier les transitions de phase magnétiques à deux dimensions. Notamment, dans le modèle XY, c'est-à-dire pour un aimant bidimensionnel avec ses spins confinés dans le plan, il a été démontré par Mermin-Wagner qu'il était impossible d'obtenir un ordre magnétique [15]. Cependant, Berezinskii, Kosterlitz et Thouless ont proposé qu'un ordre topologique pouvait se former à partir de la création spontanée de paires vortex anti-vortex [33][34], au-dessus d'une certaine température finie, T_{BKT} .

[19] O'HARA *et al.*, *Nano Letters*, (2018)

[20] FEI *et al.*, *Nature Materials*, (2018)

[22] LEE *et al.*, *Nano Letters*, (2016)

[25] ZHU *et al.*, *Nano Letters*, (2020)

[26] COBAS *et al.*, *Nano Letters*, (2012)

[27] PIQUEMAL-BANCI *et al.*, *ACS Nano*, (2018)

[28] WANG *et al.*, *Nano Letters*, (2018)

[29] WANG *et al.*, *Nature Communications*, (2018)

[30] JIANG, SHAN *et MAK*, *Nature Materials*, (2018)

[31] HUANG *et al.*, *Nature Nanotechnology*, (2018)

[32] JIANG *et al.*, *Nature Nanotechnology*, (2018)

[15] MERMIN *et WAGNER*, *Physical Review Letters*, (1966)

L'émergence des matériaux magnétiques de van der Waals s'est accompagnée de nouvelles problématiques expérimentales. Tout d'abord, l'étude quantitative de leurs propriétés magnétiques est une entreprise complexe, de par la taille réduite des flocons de van der Waals ainsi que leur forte sensibilité aux stimuli extérieurs. Elle requiert l'utilisation de techniques de magnétométrie non-invasive, ayant une grande sensibilité et une résolution spatiale nanométrique. De plus, du fait de leur nature lamellaire, la température de Curie T_C des aimants de van der Waals est souvent très faible. La quasi-totalité des matériaux bi-dimensionnels magnétiques arborent une température de Curie bien inférieure à la température ambiante : la bi-couche de $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ a une $T_C \sim 30$ K [18], la mono-couche de CrI_3 montre une $T_C \sim 45$ K [17] et la mono-couche de Fe_3GeTe_2 arbore une température de Curie $T_C \sim 130$ K [20]. Ces faibles températures de Curie freinent le développement de nouvelles applications basées sur les matériaux magnétiques de van der Waals.

[18] GONG et al., Nature, (2017)

[17] HUANG et al., Nature, (2017)

[20] FEI et al., Nature Materials, (2018)

Mon travail de thèse tente de répondre à ces deux problématiques en recherchant des aimants de van der Waals qui présentent un ordre magnétique à température ambiante, et en développant des techniques d'imageries qui permettent une mesure quantitative et non-invasive de leurs propriétés magnétiques.

Obtenir un ordre magnétique à deux dimensions et à température ambiante

La stabilisation d'un ordre magnétique à température ambiante dans un aimant de van der Waals est une problématique importante de la recherche sur les matériaux bidimensionnels magnétiques.

Une première stratégie, bien connue dans le monde des semiconducteurs, consiste à incorporer un dopant magnétique dans un matériau semiconducteur [35][36]. De cette manière, un ordre ferromagnétique à température ambiante a pu être obtenu dans des couches de 1T-VSe_2 dopées en platine [37][38], ainsi que dans du WSe_2 dopé en vanadium [39].

[35] FURDYNA, Journal of Applied Physics, (1988)

[37] VÉLEZ-FORT et al., ACS Applied Electronic Materials, (2022)

[39] YUN et al., Advanced Science, (2020)

Une seconde approche consiste à augmenter la température de Curie du matériau. Dans ce contexte, le Fe_3GeTe_2 est un candidat idéal, de par sa forte anisotropie magnétique et sa température de Curie relativement élevée, 130 K dans le cas d'une mono-couche [40][20]. Différentes méthodes ont été utilisées afin d'atteindre une température de Curie proche ou supérieure à 300 K, soit grâce à un canal ionique [21][41], soit en utilisant des effets d'interfaces [42].

[40] LIU et al., npj 2D Materials and Applications, (2017)

Enfin, une troisième approche consiste à rechercher des matériaux massifs présentant déjà une température de Curie au delà de la température ambiante [43][44][45]. Deux candidats se distinguent particulièrement, le CrTe_2 et les alliages de Fe_5GeTe_2 , présentant tous deux des températures de Curie records $T_C \sim 320\text{ K}$ dans leur forme de cristal massif. *Ce sont ces deux matériaux magnétiques de van der Waals que j'ai étudié lors de mon travail de thèse.*

[43] BONILLA *et al.*, Nature Nanotechnology, (2018)

[44] FENG *et al.*, Nano Letters, (2018)

[45] XIONG *et al.*, ACS Nano, (2021)

Mesure quantitative et non-invasive d'un champ magnétique

Les microscopes à sonde locale se sont démarqués dans le domaine de l'imagerie magnétique car ils offrent une très grande sensibilité magnétique combinée à une résolution spatiale nanométrique, avec par exemple la microscopie à effet tunnel polarisé en spin [46][47], ou encore la microscopie à force magnétique [48].

[46] BODE, Reports on Progress in Physics, (2003)

[47] WIESENDANGER *et al.*, Physical Review Letters, (1990)

[48] HARTMANN, Annual Review of Materials Science, (1999)

La mesure d'un champ magnétique peut aussi se faire par la détection optique de la résonance magnétique (ODMR) d'un émetteur individuel. En 2005, *Chernobrod et Berman* ont proposé l'intégration d'un spin individuel électronique à l'extrémité d'une pointe de microscope à sonde locale. Par la suite, il a été démontré que le centre azote-lacune (ou NV pour "Nitrogen Vacancy") du diamant était un candidat idéal, pouvant être intégré dans un microscope à force atomique pour en faire un magnétomètre [49]. La microscopie NV à balayage permet une mesure quantitative et non-invasive du champ magnétique produit par un échantillon à l'échelle du nanomètre.

[49] BALASUBRAMANIAN *et al.*, Nature, (2008)

La microscopie NV à balayage a été largement utilisée pour l'étude de la matière condensée, avec l'imagerie de structures topologiques magnétiques [50], d'ordres antiferromagnétiques [51][52][53], ou du courant traversant une couche de graphène [54][55]. Elle a récemment été utilisée pour l'imagerie de matériaux bidimensionnels, avec la cartographie de domaines magnétiques dans des fines couches de CrI_3 [56], ainsi que pour l'étude des effets de Moiré magnétiques dans des couches de CrI_3 tournées l'une par rapport à l'autre [57], démontrant le fort potentiel de la microscopie NV à balayage dans l'imagerie de matériaux bidimensionnels magnétiques. Lors de mon travail de thèse, j'ai utilisé cette technique d'imagerie pour étudier les propriétés magnétiques de flocons exfoliés de CrTe_2 , ainsi que des films fins épitaxiés de Fe_5GeTe_2 , à température ambiante.

[50] RANA *et al.*, Phys. Rev. Applied, (2020)

[51] GROSS *et al.*, Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics, (2016)

[52] APPEL *et al.*, Nano Letters, (2019)

[53] HAYKAL *et al.*, Nature Communications, (2020)

[54] KU *et al.*, Nature, (2020)

[56] THIEL *et al.*, Science, (2019)

[57] SONG *et al.*, Science, (2021)

La microscopie NV à balayage présente cependant des limites intrinsèques, liées à la nature tridimensionnelle du diamant hébergeant le centre NV, qui sont (i) la proximité limitée entre le centre NV et la surface d'étude, réduisant la sensibilité

de la mesure, et (ii) l'impossibilité d'obtenir une couche de diamant d'épaisseur monoatomique, flexible et pouvant être intégrée dans une hétérostructure de van der Waals.

Pour pallier ces limitations, une attention particulière est actuellement accordée aux défauts ponctuels dans les matériaux de van der Waals, lesquels peuvent être exfoliés jusqu'à la limite de la mono-couche atomique. Un défaut de spin hébergé dans un tel matériau permettrait de réaliser un capteur bidimensionnel, assurant une proximité atomique avec l'échantillon d'intérêt et pouvant être intégré directement dans une hétérostructure de van der Waals. Un tel capteur permettrait par exemple de sonder *in-situ* la physique des aimants bidimensionnels.

Le hBN est à ce jour le matériau de van der Waals le plus prometteur pour réaliser un tel capteur quantique bidimensionnel. Ce matériau est exfolié de manière routinière jusqu'à la mono-couche et démontre une stabilité chimique exceptionnelle, ce qui en fait un élément clef des hétérostructures de van der Waals [8]. De plus, tout comme le diamant, sa large bande interdite (~ 6 eV) lui permet d'être un matériau idéal pour héberger des défauts optiquement actifs. En 2020, les premières détections optiques de la résonance magnétique ont d'ailleurs été réalisées sur des ensembles de défauts, assignés à la lacune de bore négativement chargée (V_B^-) [58]. Ce défaut présente des propriétés magnéto-optiques similaires à celles du centre NV du diamant. En particulier, il permet une mesure quantitative du champ magnétique par la détection optique de sa résonance magnétique. De plus, de par le caractère lamellaire de son cristal hôte, cet ensemble de défaut sied parfaitement au développement d'un capteur magnétique bidimensionnel [59][60][61]. *Dans ce travail de thèse, j'ai étudié les propriétés magnéto-optiques du centre V_B^- dans le cristal massif ainsi que dans des flocons exfoliés de hBN et j'ai montré une preuve de principe d'un microscope magnétique à centres V_B^- par l'imagerie de flocons exfoliés de $CrTe_2$.*

[8] GEIM et GRIGORIEVA, Nature, (2013)

[58] GOTTSCHOLL et al., Nature Materials, (2020)

[59] HEALEY et al., ArXiv e-prints, (2022)

[60] HUANG et al., Nature Communications, (2022)

[61] KUMAR et al., ArXiv e-prints, (2022)

Plan du manuscrit

Dans le premier chapitre, je rappellerai le principe de fonctionnement d'un microscope NV à balayage ainsi que ses caractéristiques en terme de sensibilité et résolution spatiale.

Dans le deuxième chapitre, j'introduirai le $CrTe_2$, un matériau de van der Waals qui présente un ordre ferromagnétique à température ambiante dans son cristal massif. Je décrirai ensuite le processus d'exfoliation mécanique, qui me permettra d'obtenir des

flocons de CrTe_2 d'épaisseurs variables, allant de la centaine à la vingtaine de nm. Je démontrerai que ces flocons exfoliés sont ferromagnétiques à température ambiante, avec une aimantation dans le plan, de l'ordre de $M \sim 25 \text{ kA m}^{-1}$ pour un flocon de $\sim 20 \text{ nm}$ d'épaisseur. J'étudierai ensuite l'effet de l'encapsulation de ces flocons par hBN et je montrerai une stabilisation de la phase cristalline ferromagnétique CrTe_2 au détriment d'autres phases parasites, ce qui se traduit par une augmentation de l'aimantation jusqu'à $M = 60 \text{ kA m}^{-1}$. Finalement, je présenterai des travaux préliminaires sur l'imagerie magnétique de films fins de Fe_5GeTe_2 , obtenus par épitaxie par jet moléculaire. En particulier, je démontrerai que la fabrication de structures de dimensions micrométriques mène à l'augmentation de la température de Curie du Fe_5GeTe_2 .

Dans le troisième chapitre, je m'intéresserai à l'étude d'ensembles de centres V_{B}^- dans des cristaux enrichis isotopiquement de h^{10}BN et h^{11}BN irradiés par neutrons. J'identifierai tout d'abord de manière non-ambigüe cet ensemble de défauts, grâce à l'étude de sa structure hyperfine. J'étudierai ensuite les propriétés de cohérences, caractérisées par le temps de relaxation longitudinal T_1 et les temps de cohérence transverses T_2^* et T_2^{echo} , à température ambiante et à température cryogénique. Je montrerai que la cohérence des centres V_{B}^- est limitée par les interactions avec le bain de spins, composé de spins nucléaires ainsi que d'impuretés paramagnétiques, associées à des spins électroniques $S = 1/2$. Enfin, grâce à une spectroscopie par résonance magnétique détaillée, j'identifierai la résonance magnétique de son état triplet de spin du niveau excité et j'observerai des processus d'absorption de multiples photons radio-fréquences.

Dans le quatrième chapitre, je montrerai une preuve de principe d'un microscope magnétique basé sur le centre V_{B}^- du hBN. Je démontrerai tout d'abord que l'irradiation par neutron produit des centres V_{B}^- dans l'entièreté du cristal massif de hBN. Une seule irradiation permet donc d'obtenir de nombreux flocons hébergeant un ensemble de centres V_{B}^- , par exfoliation mécanique. Je caractériserai ensuite la sensibilité magnétique d'un flocon exfolié de 85 nm d'épaisseur à $\eta_{\text{B}} = 60 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$. Puis, je démontrerai le potentiel du microscope à centre V_{B}^- par l'imagerie magnétique de flocons de CrTe_2 . Finalement, je détecterai le signal de photoluminescence et les propriétés de spin de centres V_{B}^- dans un flocon de hBN exfoliés proche de la monocouche.

Les travaux décrits dans ce mémoire ont été effectués en collaboration avec *Johan Coraux* et *Nicolas Rougemaille*, de l'Institut Néel, *Cedric Robert* et *Xavier Marie*, du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets, de *Matthieu Jamet* et *Frédéric*

Bonell de SPINTEC, ainsi que *Viktor Ivady* et *Adam Gali*, du Wigner Research Centre for Physics.

FONCTIONNEMENT D'UN MICROSCOPE À CENTRE NV À BALAYAGE

1.1. Le centre NV, un magnétomètre de taille atomique	26
1.1.1 Structure du centre NV et propriétés optiques	26
1.1.2 Détection optique de la résonance magnétique	27
1.1.3 Hamiltonien du niveau fondamental du centre NV	30
1.1.4 Différents régimes de détection du champ magnétique	33
1.1.5 Performance de la magnétométrie par résonance magnétique	36
1.2. Un microscope basé sur le centre NV	38
1.2.1 Microscopie par ensemble de centres NV	38
1.2.2 Principe général de la microscopie NV à balayage	40
1.2.3 Caractéristiques du microscope NV à balayage	43
1.3. Illustrations des différents modes d'imagerie par microscopie NV à balayage	46
1.3.1 Imagerie magnétique quantitative par détection optique de la résonance magnétique	46
1.3.2 Imagerie magnétique qualitative par extinction de photoluminescence	47

Introduction

Le besoin de détecter des signaux magnétiques de faibles amplitudes à une échelle nanométrique s'est accru ces dernières décennies, non seulement dans la recherche fondamentale, pour l'étude de domaines magnétiques et leurs parois, de matériaux antiferromagnétiques, ou encore de structures de spins topologiques, telles que les skyrmions, mais aussi d'un point de vue plus pratique, avec la tendance de l'industrie à la miniaturisation des composants.

Ainsi, les microscopes à sonde locale se sont démarqués dans le domaine de l'imagerie magnétique car ils offrent une très grande sensibilité magnétique combinée à une résolution spatiale nanométrique [62][63][64][65]. Le domaine de l'imagerie magnétique se compose de deux grandes familles d'instruments, avec d'une part ceux permettant une imagerie directe de l'aimantation et d'autre part, ceux qui reposent sur l'imagerie du champ magnétique de fuite produit par l'échantillon.

Pour l'imagerie de l'aimantation, le microscope à effet tunnel polarisé en spin (SP-STM) fait référence. Le principe de fonctionnement d'un STM se base sur l'effet tunnel. Considérons la pointe du STM métallique ([Fig. 1.1 (a)]) et la surface d'un échantillon conducteur dans le vide. A l'application d'une tension entre ces deux électrodes, un *courant tunnel* I_C est généré, avec une intensité qui décroît exponentiellement en fonction de la distance entre les deux électrodes. Ainsi, en balayant la surface de l'échantillon tout en mesurant l'intensité du courant I_C , il est possible d'en cartographier la topographie avec une résolution spatiale de l'ordre de l'Å [66]. De plus, en recouvrant la pointe du STM avec un matériau magnétique, le courant tunnel devient polarisé en spin. L'intensité du courant I_C est alors également dépendante des structures de spin locales de l'échantillon, comme représenté sur la figure 1.1 (d). Cette technique, qui permet donc de cartographier des structures de spin à l'échelle de l'Å [67], a largement contribué à l'étude de matériaux antiferromagnétiques, de parois de domaines dans des couches minces, ainsi que de structures magnétiques exotiques telles que des skyrmions [68]. Cependant, la complexité d'utilisation des SP-STM limite grandement leur utilisation à grande échelle. Les échantillons doivent être conducteurs, leurs qualités de surface parfaites, et le système doit être placé sous ultra-vide.

Pour les instruments reposant sur la mesure du champ magnétique de fuite produit par l'échantillon, la microscopie à force magnétique (MFM) est particulièrement prisée, depuis son développement dans les années 80 [71][72]. Elle consiste à

[62] BOERO *et al.*, *Sensors and Actuators, A : Physical*, (2003)

[63] VASYUKOV *et al.*, *Nature Nanotechnology*, (2013)

[64] KAZAKOVA *et al.*, *Journal of Applied Physics*, (2019)

[65] MARCHIORI

et al., *Nature Reviews Physics*, (2022)

[66] BINNING *et al.*, *Physical Review Letters*, (1982)

[67] WORTMANN

et al., *Physical Review Letters*, (2001)

[68] WIESENDANGER, *Reviews of Modern Physics*, (2009)

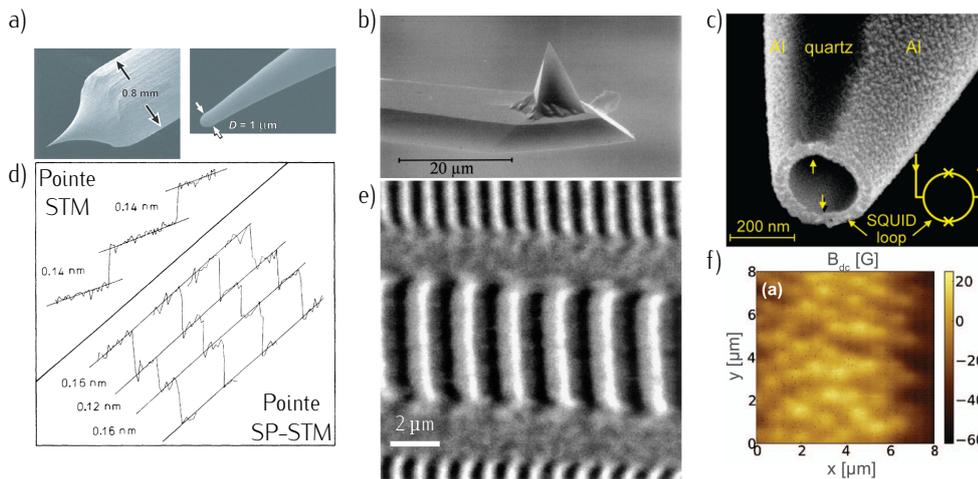


FIGURE 1.1 – (a–c) Image par microscopie électronique à balayage d'une pointe de (a) SP-STM, (b) MFM et (c) SOT. (d) Profils pris par STM et SP-STM sur une surface de Cr(001). La mesure STM démontre la présence de marches atomiques de surface, d'une épaisseur de 0,14 nm. Les profils pris par SP-STM montrent une dépendance de l'épaisseur de ces marches en fonction de l'aimantation de la couche. On distingue le cas où l'aimantation de la couche est parallèle à l'aimantation de la pointe du cas anti-parallèle. (e) Cartographie d'un disque dur par un MFM. (f) Mesure de la composante du champ magnétique de fuite B_z mesuré par un SOT pour un film de Nb. Les points brillants sont des vortex magnétiques. Ces données sont extraites des références [46][47] pour la technique de SP-STM, [48] pour le MFM et enfin [69][70] pour le SOT.

enduire une pointe de microscope à force atomique (AFM) classique d'un revêtement magnétique et de mesurer la force de répulsion entre la pointe et l'échantillon magnétique [Fig. 1.1 (b)]. Versatile, elle peut être utilisée dans le vide, dans l'air, dans les liquides et ce, pour une large gamme de températures ainsi que sur toutes sortes d'échantillons [48][64]. Elle offre de plus une résolution spatiale allant jusqu'à la dizaine de nm [73][74], comme on peut l'observer sur une carte MFM typique sur la figure 1.1 (e) montrant les voies d'un disque dur. Cependant, cette technique souffre de plusieurs inconvénients. Tout d'abord, l'aimantation du revêtement couvrant la pointe génère un champ magnétique et induit des interactions entre l'échantillon d'intérêt et la pointe. Une cartographie peut changer selon l'aimantation de la pointe utilisée, ce qui peut rendre sa lecture complexe. On dit que le MFM est *invasif*. Pour les mêmes raisons, il est très difficile de tirer des informations *quantitatives* sur les propriétés magnétiques de l'échantillon. De plus, son utilisation se limite aux matériaux fortement aimantés, tels que ceux ferromagnétiques, en raison de sa sensibilité magnétique limitée. Des avancées sont cependant en cours sur cette problématique, utilisant non plus des pointes AFM standards, mais des nanotubes

[48] HARTMANN, Annual Review of Materials Science, (1999)

[64] KAZAKOVA et al., Journal of Applied Physics, (2019)

[73] MOSER et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2005)

[74] SCHMID et al., Physical Review Letters, (2010)

- [75] DE LÉPINAY et al., Nature Nanotechnology, (2017)
- [76] ROSSI et al., Nature Nanotechnology, (2017)
- [77] SIRIA et NIGUÈS, Scientific Reports, (2017)
- [78] JAKLEVIC et al., Physical Review Letters, (1964)
- [79] GRANATA et VETTOLIÈRE, Physics Reports, (2016)
- [69] FINKLER et al., Nano Letters, (2010)
- [70] FINKLER et al., Review of Scientific Instruments, (2012)
- [63] VASYUKOV et al., Nature Nanotechnology, (2013)
- [80] BAGANI et al., Physical Review Applied, (2019)
- [81] CHERNOBROD et BERMAN, Journal of Applied Physics, (2005)

bien plus étroits [75][76][77], pouvant améliorer à la fois la sensibilité magnétique et la résolution spatiale.

Une autre approche consiste à utiliser un SQUID, de l'anglais Superconducting QUantum Interference Device, comme magnétomètre. Cette technique est à la fois non-invasive, quantitative et offre une sensibilité magnétique exceptionnelle [78][79]. Un SQUID consiste en une boucle supraconductrice ayant une jonction Josephson dans chaque branche. La récente incorporation de tels dispositifs à l'extrémité de pointes en quartz (des SOT, pour SQUID On Tip), comme on peut le voir sur la figure 1.1 (c), a permis d'obtenir des sensibilités de l'ordre du nT/\sqrt{Hz} tout en ayant une résolution spatiale de 50 nm [69][70][63][80], limitée par le diamètre de la boucle supraconductrice [Fig. 1.1 (f)]. Malheureusement, ces avantages se payent au prix d'une opération complexe, que ce soit au niveau de la fabrication du capteur en lui-même ainsi que pour les conditions expérimentales requises, qui nécessitent un fonctionnement sous vide et à température cryogénique.

La mesure de champ magnétique peut aussi se faire par la détection optique de la résonance magnétique (ODMR) d'un émetteur individuel. En 2005, Chernobrod et Berman ont proposé l'intégration d'un spin individuel électronique à l'extrémité d'une pointe de microscope à sonde locale, comme schématisé sur la figure 1.2 (a) [81]. Un tel capteur étant très sensible à son environnement local, la moindre perturbation va induire un changement dans ses niveaux d'énergies. Comme présenté sur la figure 1.2 (b), l'effet Zeeman va par exemple séparer les états de spin électronique $|\downarrow\rangle$ et $|\uparrow\rangle$ sous l'application d'un champ magnétique. La résonance magnétique des

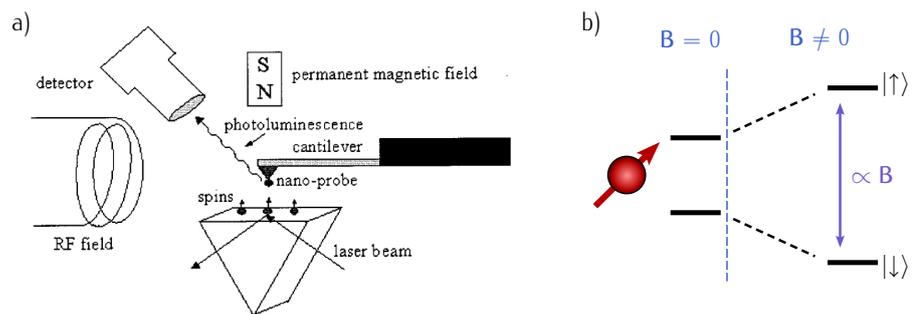


FIGURE 1.2 – (a) Proposition de Chernobrod et Berman extraite de la référence [81]. Le capteur de taille atomique composé d'un spin unique est situé à l'extrémité de la pointe de microscope à sonde locale. Un laser d'excitation et une onde radio-fréquence (RF) permettent d'effectuer une mesure optique de la résonance magnétique du spin unique afin de mesurer le décalage Zeeman induit par les spins présents dans l'échantillon d'intérêt. (b) Schématisation de l'effet Zeeman sur un système à deux niveaux.

états $|\downarrow\rangle$ et $|\uparrow\rangle$ est détectable optiquement [82][83], et le champ magnétique appliqué B peut donc être mesuré de manière quantitative. Le volume de détection d'un tel capteur étant limité par sa taille, on peut alors imaginer des résolutions spatiales de l'ordre de l'atome. La pointe du microscope à sonde locale permet, quant à elle, de balayer l'échantillon d'intérêt afin de cartographier le champ magnétique de fuite produit.

C'est en 2008 que les équipes de *Jörg Wrachtrup* d'une part et *Mikhail Lukin* d'autre part ont démontré que le centre azote-lacune (ou NV pour "Nitrogen Vacancy") du diamant était un candidat idéal, pouvant être intégré dans un microscope à sonde locale pour en faire un magnétomètre [84][49]. Depuis les premières preuves de principe [85][86], la microscopie NV à balayage a été largement utilisée pour l'exploration de la matière condensée, avec l'imagerie de structures topologiques magnétiques [50], d'ordres antiferromagnétiques [51][52][53], ou du courant traversant une couche de graphène [54][55]. Il est bon de noter que le centre NV ne se limite pas à la détection de champs magnétiques, mais est aussi sensible aux champs électriques [87], aux variations de température [88], ainsi qu'au bruit magnétique [1]. La microscopie NV à balayage a récemment été utilisée pour l'imagerie de matériaux bidimensionnels, avec la cartographie de domaines magnétiques dans des fines couches de CrI_3 [56]. *Thiel et al.* ont notamment observé le couplage antiferromagnétique des couches de CrI_3 , mesuré indirectement par microscopie à effet Kerr (MOKE) quelques années plus tôt [17]. Depuis, la microscopie NV à balayage a aussi permis d'étudier les effets de Moiré magnétiques dans des couches de CrI_3 tournées l'une par rapport à l'autre [57], ainsi que d'autres matériaux de van der Waals magnétiques tel que le CrBr_3 [89], démontrant le fort potentiel de la microscopie NV à balayage dans l'imagerie de matériaux bidimensionnels magnétiques.

Ce premier chapitre est dédié à la description de la microscopie NV à balayage. Dans une première partie, je vais commencer par rappeler les propriétés du centre NV et comment il peut être utilisé comme capteur de champ magnétique de dimension atomique (§ 1.1). Dans une seconde partie, je décrirai le principe de fonctionnement d'un microscope NV à balayage et je discuterai de ses performances en terme de sensibilité au champ magnétique et de résolution spatiale (§ 1.2). Enfin, en dernière partie, je présenterai deux modes d'imageries de ce microscope à centre NV à balayage, en distinguant les régimes de faibles champs magnétiques et de forts champs magnétiques (§ 1.3). Ces outils seront utilisés dans le chapitre 2 pour l'étude des matériaux bidimensionnels magnétiques.

[82] *KÖHLER et al., Nature, (1993)*
 [83] *WRACHTRUP et al., Nature, (1993)*

[84] *MAZE et al., Nature, (2008)*
 [49] *BALASUBRAMANIAN et al., Nature, (2008)*
 [85] *RONDIN et al., Applied Physics Letters, (2012)*
 [87] *QIU et al., ArXiv e-prints, (2022)*
 [88] *TOYLI et al., Proceedings of the National Academy of Sciences, (2013)*
 [1] *ROLLO et al., Phys. Rev. B, (2021)*
 [56] *THIEL et al., Science, (2019)*
 [17] *HUANG et al., Nature, (2017)*
 [57] *SONG et al., Science, (2021)*
 [89] *SUN et al., Nature Communications, (2021)*

1.1 *Le centre NV, un magnétomètre de taille atomique*

Dans cette section, je vais tout d'abord introduire le centre NV, sa structure microscopique ainsi que ses propriétés optiques et électroniques. Je montrerai ensuite que l'on peut s'en servir comme d'un magnétomètre à l'échelle atomique.

1.1.1 *Structure du centre NV et propriétés optiques*

Le diamant est un matériau semi-conducteur à large bande interdite, présentant une séparation de 5,5 eV entre les bandes de conduction et de valence. Ce matériau devrait donc être parfaitement transparent à la lumière dans le domaine visible. Cependant, on trouve de nombreux diamants colorés à l'état naturel. Ces teintes rouges, bleues ou jaunes sont dues à des *centres colorés*, qui correspondent à des défauts optiquement actifs du réseau cristallin. L'un de ces défauts, le centre NV, est constitué d'un atome substitutionnel d'azote adjacent à une lacune de carbone [Fig. 1.3 (a)].

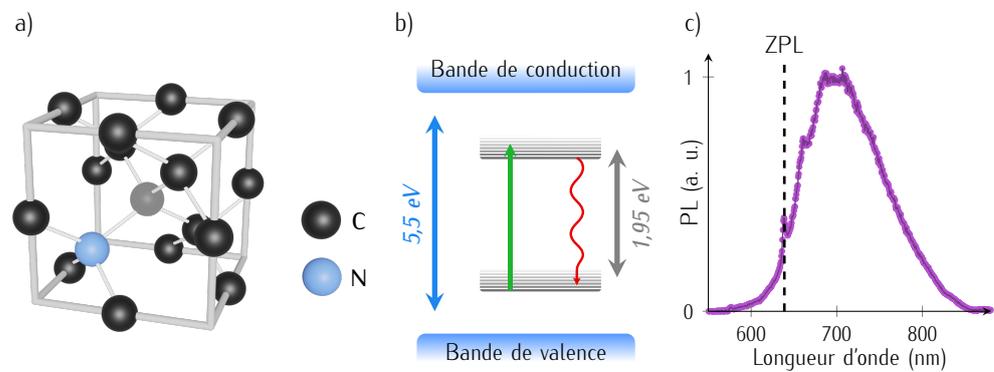


FIGURE 1.3 – (a) Structure du centre NV dans le réseau cristallin du diamant avec en noir, les atomes de carbone, en bleu l'atome d'azote et en gris la lacune. (b) Schéma simplifié montrant les bandes de valence et de conduction du diamant, séparés de 5,5 eV et les niveaux fondamentaux et excités du centre NV, séparés de 1,95 eV. Les niveaux vibrationnels sont aussi représentés. Le laser vert d'excitation et le canal de relaxation radiative sont respectivement représentés par les flèches verte et rouge. (c) Spectre typique d'émission de photoluminescence d'un centre NV sous excitation par un laser à 532 nm.

Lorsque le centre NV est évoqué, il s'agit de manière générale de sa forme chargée négativement, NV^- . Cependant, plusieurs états de charge peuvent exister avec, notamment, l'état neutre NV^0 [90][91]. Si l'on considère la structure électronique du centre NV, trois électrons proviennent des atomes de carbone à proximité de la lacune, ayant chacun un électron non apparié. Deux autres électrons sont apportés par l'atome d'azote, pour un total de cinq électrons, formant l'état neutre NV^0 . Un électron supplémentaire peut être piégé au niveau du défaut, venant d'impuretés donneuses dans le réseau cristallin du diamant, pour former l'état de charge NV^- qui nous intéresse [92]. *Par la suite, je ne considérerai que l'état de charge NV^- , qui sera simplement noté NV.*

[90] RONDIN *et al.*, Physical Review B, (2010)

[91] ASLAM *et al.*, New Journal of Physics, (2013)

[92] DOHERTY *et al.*, New Journal of Physics, (2011)

Les niveaux d'énergies du centre NV sont profondément enfouis dans la bande interdite du diamant. Ils sont ainsi découplés des bandes de valence et de conduction [Fig. 1.3 (b)], ce qui en fait un atome artificiel à l'état solide. Sous excitation optique par un laser vert, le centre NV émet une émission de photoluminescence (PL) *parfaitement stable* dans le rouge, et ce, même à température ambiante [93]. Comme on peut l'observer sur la figure 1.3 (c), la transition optique correspond à une raie à zéro-phonon à 637 nm (1,945 eV), mais le couplage aux phonons du réseau cristallin induit une bande satellite large, jusqu'à 800 nm [91]. Bien que connu depuis une cinquantaine d'années [94], il y a eu un fort regain d'intérêt pour le centre NV depuis son isolation à l'échelle individuelle en 1997 [93]. Tout d'abord utilisé comme source de photons uniques [95][96], il s'est avéré que ce défaut possède aussi des propriétés de spin, qui permettent de l'utiliser comme bit quantique à l'état solide et comme capteur magnétique à haute sensibilité.

[93] GRUBER *et al.*, Science, (1997)

[94] DAVIES, HAMER *et PRICE*, Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, (1976)

[95] KURTSIEFER *et al.*, Physical Review Letters, (2000)

[96] BROURI *et al.*, Optics Letters, (2000)

1.1.2 Détection optique de la résonance magnétique

Parmi les six électrons localisés au niveau du centre NV, deux sont non appariés. Ainsi, leur moment cinétique de spin respectif s'additionnent pour former soit des états singulets, pour un spin total $S = 0$, soit des états triplets, pour un spin total $S = 1$.

La structure des niveaux d'énergie du centre NV est décrite par la figure 1.4 (a). Le niveau d'énergie fondamental est un état triplet de spin. Sa structure fine est principalement due à l'interaction spin-spin entre les deux électrons, l'interaction spin-orbite pouvant être négligée au premier ordre [97][98]. Cette interaction spin-spin lève la dégénérescence entre l'état $|m_s = 0\rangle$ et l'état doublet $|m_s = \pm 1\rangle$, les

[97] MAZE *et al.*, New Journal of Physics, (2011)

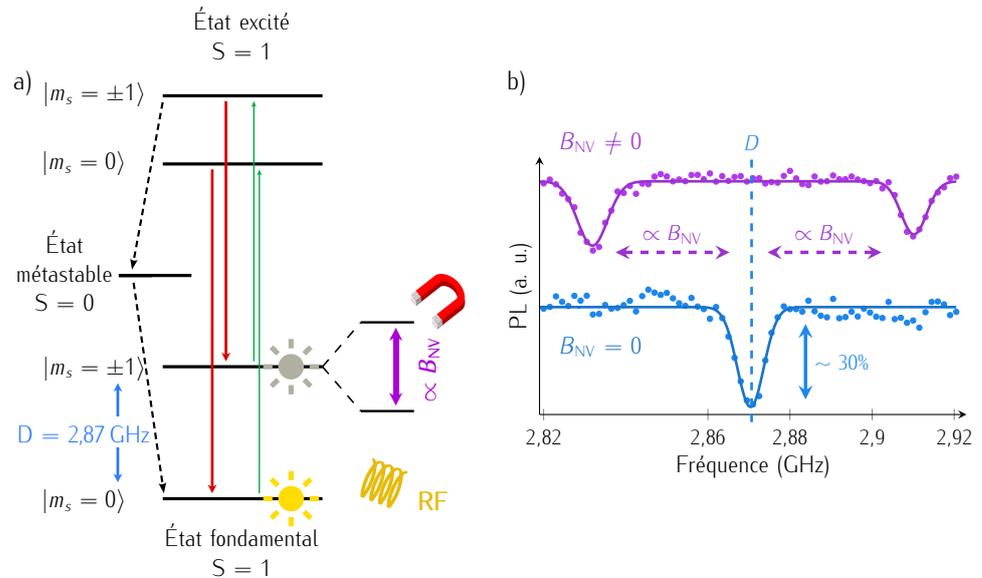


FIGURE 1.4 – (a) Schéma de la structure fine des états fondamental et excité du centre NV ainsi que de l'état métastable. Les flèches continues vertes représentent l'excitation laser et les rouges sont les transitions radiatives. Les flèches pointillées représentent les transitions non radiatives via l'état métastable. (b) Un spectre de résonance magnétique typique sans (avec) champ magnétique externe est tracé en bleu (violet).

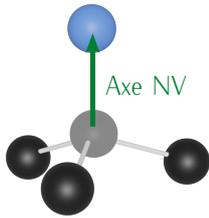


FIGURE 1.5 : L'axe de quantification du centre NV est l'axe formé par l'atome d'azote et la lacune.

[99] TETIENNE *et al.*, New Journal of Physics, (2012)

[97] MAZE *et al.*, New Journal of Physics, (2011)

séparant d'une énergie $D = 2,87 \text{ GHz}$. Ici, m_s est la projection du spin sur l'axe de quantification formé par l'atome d'azote et la lacune, suivant l'une des orientations (111) du diamant [Fig. 1.5].

Le niveau excité est également un triplet de spin, similaire au niveau fondamental si ce n'est que la séparation entre les états de spin $|m_s = 0\rangle$ et $|m_s = \pm 1\rangle$ est de $1,42 \text{ GHz}$ à température ambiante. Les transitions optiques ont lieu entre ces états triplets fondamental et excité. Sous illumination laser, le centre NV est porté dans son niveau excité et peut ensuite relaxer à travers deux canaux. Le premier canal de relaxation est une désexcitation radiative rapide ($\sim 10 \text{ ns}$ [99]), directement vers l'état fondamental. Les règles de sélection des transitions optiques radiatives entre les états triplets fondamental et excité stipulent que la projection du spin électronique est conservée, c'est-à-dire que $\Delta m_S = 0$ [97]. Le second canal de relaxation est, quant à lui, non radiatif et implique un croisement inter-système vers un état singulet ($S = 0$), d'une durée de vie bien plus longue ($\sim 200 \text{ ns}$ [99]) d'où l'appellation d'état métastable.

Une propriété fondamentale du centre NV est que les taux de transition vers cet état singulet métastable sont dépendants du spin [99]. En première approximation, on peut considérer que l'état $|m_s = 0\rangle$ du niveau excité relaxe uniquement de manière

radiative vers l'état fondamental. Les états $|m_s = \pm 1\rangle$ du niveau excité, quant à eux, vont bien plus souvent se désexciter de manière non radiative vers l'état métastable, qui va ensuite relaxer vers l'état $|m_s = 0\rangle$ du niveau fondamental. Ce mécanisme donne lieu à une *polarisation de spin* et une *photoluminescence dépendante du spin*.

Considérons qu'à l'équilibre thermodynamique, les états de spin dans l'état fondamental sont équitablement peuplés, D étant négligeable devant l'excitation thermique $k_B T$. Sous excitation optique, les populations de l'état $|m_s = 0\rangle$ vont transiter entre les niveaux fondamental et excité en conservant leur projection de spin. Une partie des populations de l'état $|m_s = \pm 1\rangle$ va, au contraire, se désexciter de manière non radiative via l'état métastable et finir dans l'état $|m_s = 0\rangle$ du niveau fondamental. Après quelques cycles d'excitation-relaxation, le système va donc se *polariser* efficacement dans l'état de spin $|m_s = 0\rangle$ [100][99], par pompage optique. De plus, une partie de la désexcitation de l'état $|m_s = \pm 1\rangle$ se faisant de manière non radiative, *le niveau de photoluminescence du centre NV est indicatif de son état de spin*. Le système émettra plus de photons dans l'état $|m_s = 0\rangle$ que dans l'état $|m_s = \pm 1\rangle$.

[100] ROBLEDO et al., New Journal of Physics, (2011)

[99] TETIENNE et al., New Journal of Physics, (2012)

Le centre NV peut donc être, de manière toute-optique, *initialisé* dans l'état $|m_s = 0\rangle$ et la *lecture* de son état de spin se fait par la mesure de l'intensité du signal de photoluminescence. Ces deux propriétés permettent de détecter optiquement la résonance de spin du centre NV. Grâce à une onde radio-fréquence résonante avec la transition $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = \pm 1\rangle$, un transfert de populations entre ces états a lieu, menant à une chute de la photoluminescence émise par le défaut. La [figure 1.4 \(b\)](#) montre un spectre de résonance magnétique, obtenu en mesurant la photoluminescence émise tout en balayant la fréquence micro-onde. On observe une chute d'environ 30% de la photoluminescence autour de 2,87 GHz, correspondant à la transition $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = \pm 1\rangle$ du niveau fondamental.

De plus, la dégénérescence des états sombres $|m_s = \pm 1\rangle$ est levée par l'effet Zeeman, en présence d'un champ magnétique externe ayant une composante parallèle à l'axe de quantification du centre NV. On observe en effet sur le second spectre de la [figure 1.4 \(b\)](#) deux raies, qui correspondent aux deux transitions $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = -1\rangle$ et $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = +1\rangle$. Ce décalage Zeeman est égal à $2\gamma_e B_{NV}$, où $\gamma_e = 28 \text{ MHz mT}^{-1}$ est le rapport gyromagnétique du spin électronique du centre NV et B_{NV} est la projection du champ magnétique sur l'axe de quantification du centre NV. La mesure de ce décalage permet donc d'extraire de manière quantitative la valeur du champ magnétique B_{NV} appliqué suivant l'axe

du centre NV. Le centre NV peut donc être utilisé comme magnétomètre de taille atomique.

Pour bien comprendre les interactions entre le centre NV et son environnement, avec notamment la relation entre le champ magnétique et les niveaux d'énergie des états de spin, il faut se pencher sur l'Hamiltonien du niveau fondamental du centre NV. Nous allons notamment voir que le champ magnétique n'est pas la seule interaction à influencer le spectre de résonance magnétique du centre NV.

1.1.3 Hamiltonien du niveau fondamental du centre NV

La structure fine du niveau fondamental du centre NV peut être décrite par un Hamiltonien qui se décompose en deux parties,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ZFS}} + \mathcal{H}_{\text{B}}, \quad (1.1)$$

où \mathcal{H}_{ZFS} correspond à l'interaction spin-spin entre les deux électrons non appariés et \mathcal{H}_{B} correspond à l'interaction entre le spin électronique du centre NV et un champ magnétique externe, \mathbf{B} . Dans un souci de simplification de la lecture, les notations suivantes seront utilisées par la suite

$$\begin{aligned} B_{\text{NV}} &= B_Z \\ B_{\perp} &= \sqrt{B_X^2 + B_Y^2}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

pour désigner les composantes parallèles et perpendiculaires du champ magnétique externe par rapport à l'axe de quantification du défaut.

Penchons nous tout d'abord sur le premier terme, qui ne considère donc que le seul spin électronique du centre NV [101],

[101] DOHERTY
et al., Physical Review
B, (2012)

$$\mathcal{H}_{\text{ZFS}}/h = DS_Z^2 + E(S_X^2 - S_Y^2), \quad (1.3)$$

avec Z l'axe de quantification du centre NV, h la constante de Planck et $\{S_X, S_Y, S_Z\}$ correspondant aux matrices de Pauli pour un spin $S = 1$. Les termes D et E correspondent respectivement à la composante axiale et transverse de l'interaction spin-spin [102]. En l'absence de perturbation, les états de spin $|m_s = \pm 1\rangle$ sont dégénérés et séparés de l'état $|m_s = 0\rangle$ de $D = 2,87$ GHz. Cette *composante de clivage axial* varie en fonction des déformations locales du cristal et est au cœur de la thermométrie par centre NV, car sensible aux modifications du réseau cristallin dues aux changements de température [103], par exemple.

[102] KNOWLES, Biochemical
Education, (1995)

Le second terme, E , appelé *composante de clivage transverse*, est, quant à lui, responsable de la levée de dégénérescence des états de spin $|m_s = \pm 1\rangle$. Dans le cas d'un centre unique dans un diamant massif, E est faible devant D , de l'ordre d'une centaine de kHz [104], c'est pourquoi cette composante est généralement négligée. Cependant, dans le cas d'ensembles de centres NV ou dans un nano-diamant, on peut observer une levée de la dégénérescence des états $|m_s = \pm 1\rangle$ due à cette composante transverse, avec typiquement $E \sim 10$ MHz. Historiquement attribué à la contrainte, ce phénomène semble cependant avoir une origine reliée à l'environnement électrique local [105], notamment dû au défaut P1, correspondant à une impureté d'azote chargée positivement.

[104] DOLDE *et al.*, Nature Physics, (2011)

[105] MITTIGA *et al.*, Physical Review Letters, (2018)

L'interaction entre le spin électronique du centre NV et un champ magnétique statique \mathbf{B} , décrite par le second terme de l'équation (1.1), est donnée par

$$\mathcal{H}_B/h = \gamma_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}, \quad (1.4)$$

où $\gamma_e = \frac{g_{NV}\mu_B}{h} = 28 \text{ MHz mT}^{-1}$ est le facteur gyromagnétique du spin électronique du centre NV, avec μ_B le magnéton de Bohr et $g_{NV} \sim 2,0030$ le facteur de Landé de l'électron. L'introduction de ce terme dans l'Hamiltonien total \mathcal{H} permet de calculer la position des fréquences de résonance du spectre de résonance magnétique, f_+ et f_- , en fonction du champ magnétique \mathbf{B} . L'Hamiltonien décrit par l'équation (1.1) peut se réécrire

$$\mathcal{H}/h = \overbrace{DS_Z^2 + \gamma_e B_{NV} S_Z}_{\mathcal{H}_{\parallel}/h} + \overbrace{\gamma_e (B_X S_X + B_Y S_Y)}_{\mathcal{H}_{\perp}/h} + E(S_X^2 - S_Y^2), \quad (1.5)$$

où l'on introduit la composante de champ magnétique parallèle \mathcal{H}_{\parallel} et celle de champ magnétique perpendiculaire \mathcal{H}_{\perp} à l'axe du centre NV. Pour calculer les valeurs propres de cet Hamiltonien, on définit tout d'abord les composantes de l'opérateur de spin \mathbf{S} dans la base $(|m_s = -1\rangle, |m_s = 0\rangle, |m_s = +1\rangle)$

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-), S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-), S_z |m_s\rangle = m_s |m_s\rangle, \quad (1.6)$$

avec les opérateurs de création et d'annihilation S_+ et S_-

$$S_{\pm} |m_s\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |m_s \pm 1\rangle. \quad (1.7)$$

On peut réécrire l'Hamiltonien décrit par l'équation (1.5) sous la forme d'une matrice 3×3

$$H = \begin{pmatrix} D + \gamma_e B_{NV} & \gamma_e \frac{B_X - iB_Y}{\sqrt{2}} & E \\ \gamma_e \frac{B_X + iB_Y}{\sqrt{2}} & 0 & \gamma_e \frac{B_X - iB_Y}{\sqrt{2}} \\ E & \gamma_e \frac{B_X + iB_Y}{\sqrt{2}} & D - \gamma_e B_{NV} \end{pmatrix}, \quad (1.8)$$

que l'on peut diagonaliser pour en déduire ses valeurs propres, qui correspondent à l'énergie des états propres $|1\rangle$, $|2\rangle$ et $|3\rangle$ de la nouvelle base. Les positions des raies du spectre de résonance magnétique peuvent alors être calculées par la relation

$$\begin{cases} f_+ = E_{|3\rangle} - E_{|1\rangle} \\ f_- = E_{|2\rangle} - E_{|1\rangle} \end{cases}. \quad (1.9)$$

Les fréquences calculées pour $D = 2,87$ GHz et $E = 5$ MHz sont représentées sur la figure 1.6 pour un angle entre l'axe Z et l'axe du champ \mathbf{B} appliqué $\theta_B = 0^\circ$ (a) et $\theta_B = 80^\circ$ (b). La valeur de E est volontairement élevée pour accentuer son effet pour des champs magnétiques faibles. On peut clairement distinguer deux régimes selon l'intensité de la composante perpendiculaire du champ magnétique appliqué.

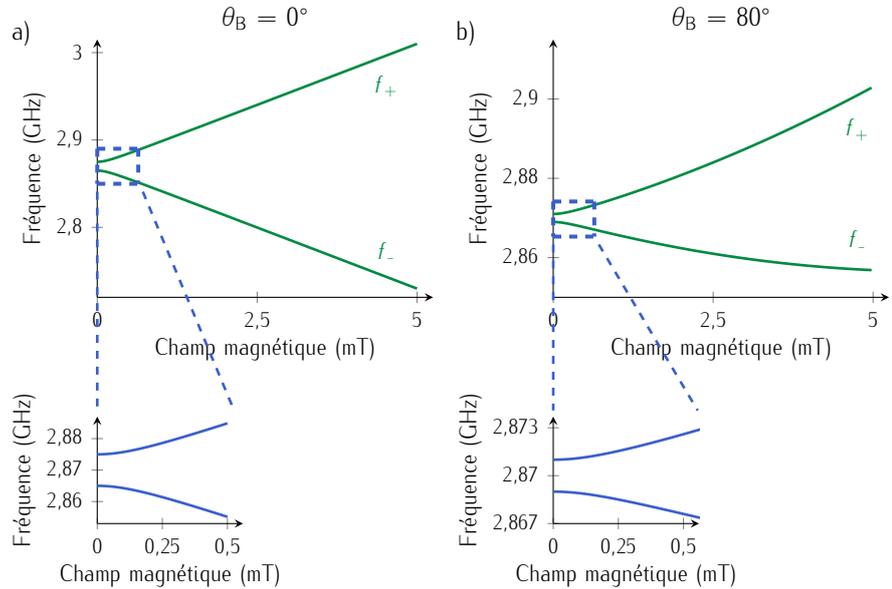


FIGURE 1.6 – Calcul des fréquences de résonance f_- et f_+ pour un angle entre le champ appliqué et l'axe de quantification du centre NV (a) $\theta_B = 0^\circ$ et (b) $\theta_B = 80^\circ$, de 0 à 5 mT. Les encarts sont des zooms sur les champs faibles pour bien distinguer l'effet de la composante E .

1.1.4 Différents régimes de détection du champ magnétique

Magnétométrie quantitative par résonance magnétique

Tout d'abord, considérons le régime où $\mathcal{H}_\perp < \mathcal{H}_\parallel$, c'est-à-dire où

$$B_\perp \ll \left| \frac{D}{\gamma_e} - B_{\text{NV}} \right|. \quad (1.10)$$

En négligeant les termes liés à B_\perp dans la matrice de l'équation (1.8), il devient facile de la diagonaliser et d'en tirer ses valeurs propres et donc les fréquences de résonance

$$f_\pm = D \pm \sqrt{(\gamma_e B_{\text{NV}})^2 + E^2}. \quad (1.11)$$

L'équation (1.11) montre tout d'abord qu'à $B_{\text{NV}} \sim 0$ le terme E est dominant et masque toute fluctuation du champ magnétique. C'est un inconvénient car le centre NV perd sa sensibilité aux champs magnétiques faibles et les fréquences de résonance sont alors fixées à

$$f_\pm = D \pm E. \quad (1.12)$$

Cependant, grâce à cette "protection" contre les fluctuations magnétiques de faible intensité, le centre NV peut être utilisé comme capteur de champ électrique dans ce régime [104]. Cet effet est visible dans l'encart de la figure 1.6 (a). À faible champ magnétique, les fréquences de résonance ne varient pas. Pour récupérer la sensibilité nécessaire à la mesure de champs magnétiques faibles, un champ magnétique de biais supplémentaire est appliqué afin d'atteindre le régime linéaire.

[104] DOLDE et al., Nature Physics, (2011)

En effet, pour des champs B_{NV} plus forts, l'équation (1.11) prédit un comportement tout d'abord quadratique lorsque $\gamma_e B_{\text{NV}} \sim E$, puis linéaire, tel que

$$f_\pm = D \pm \gamma_e B_{\text{NV}}. \quad (1.13)$$

Ainsi, les positions des fréquences de résonance f_\pm ne dépendent que de la composante B_{NV} . En mesurant l'une de leurs positions sur un spectre de résonance magnétique, il est donc possible d'en déduire la composante du champ B_{NV} . Le centre NV peut donc être utilisé comme un magnétomètre de taille atomique, avec un volume de détection correspondant à sa fonction d'onde électronique, de l'ordre de quelques Å. L'équation (1.13) n'est cependant valable que dans le cas où $B_\perp \ll \frac{D}{\gamma_e}$, c'est-à-dire typiquement pour $B < 5$ mT.

Magnétométrie qualitative par extinction de photoluminescence

Dans le cas où la condition $\mathcal{H}_\perp < \mathcal{H}_\parallel$ n'est plus valide, l'évolution des fréquences de résonance en fonction du champ magnétique ne satisfait plus l'équation (1.11). Dans ce régime dit de champs forts, l'axe de quantification du centre NV va avoir tendance à s'aligner non plus suivant l'axe azote-lacune, mais suivant \mathbf{B} lui-même. Il en résulte un mélange des états de spin $|m_s = 0\rangle$, $|m_s = -1\rangle$ et $|m_s = +1\rangle$, m_S n'est donc plus un bon nombre quantique.

Dans ces conditions, les termes non-diagonaux de l'Hamiltonien (1.8) apparentés à B_X et B_Y ne sont plus négligeables. L'évolution des fréquences de résonance n'est donc plus gouvernée par la seule composante B_{NV} . La position des raies du spectre de résonance magnétique évolue de manière asymétrique, le régime n'est plus linéaire [Fig. 1.7 (a)]. De plus, pour de fortes intensités de champ magnétique, le contraste des raies du spectre de résonance magnétique chute drastiquement, passant de 15% à faible champ à moins de 5% pour $B = 19,3$ mT [Fig. 1.7 (b)]. Le mélange des états de spin ne permet plus de polariser le spin électronique du

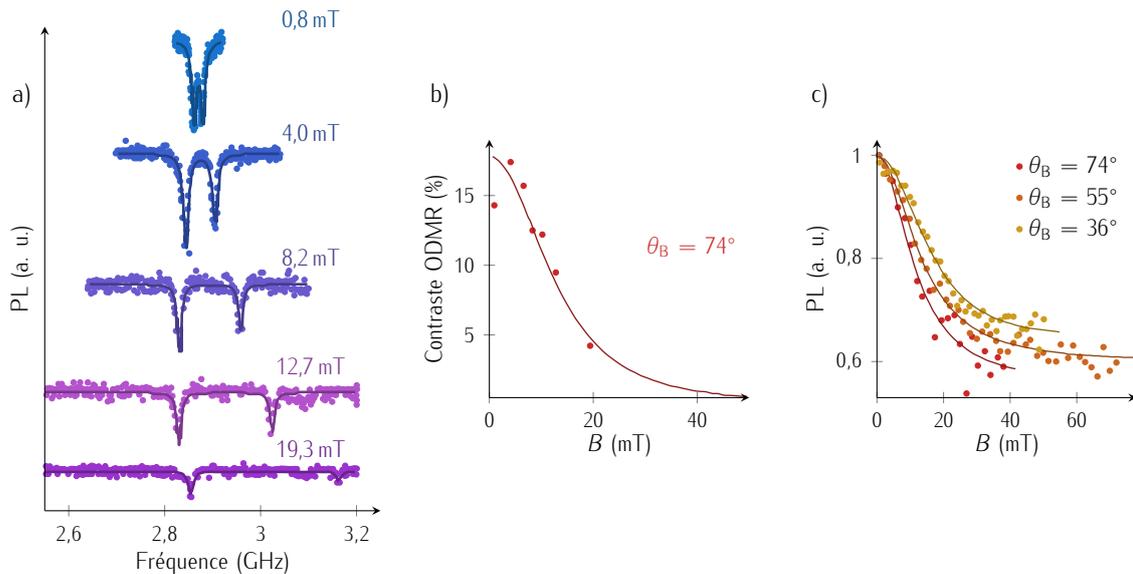


FIGURE 1.7 – (a-c) Figures adaptées de la référence [99], prises sur des centre NV uniques dans un diamant massif. (a) Évolution du spectre de résonance magnétique pour différentes valeurs de champ magnétique \mathbf{B} , avec un angle $\theta_B = 74^\circ$ entre l'axe du centre NV et l'orientation de \mathbf{B} . Les lignes continues sont des ajustements par une fonction de deux lorentziennes. Les courbes sont décalées verticalement dans un soucis de lisibilité. (b) Évolution du contraste de la résonance magnétique en fonction du champ magnétique, pour un angle $\theta_B = 74^\circ$. (c) Signal de photoluminescence en fonction du champ appliqué, pour différentes valeurs de θ_B . Les lignes continues en (b) et (c) sont des ajustements basés sur le modèle décrit dans la référence [106].

centre NV et il n'y a plus de dépendance de la photoluminescence en fonction de l'état de spin. Il devient alors difficile d'obtenir un spectre de résonance magnétique et d'en extraire un quelconque décalage Zeeman pour de fortes composantes de champ B_{\perp} [99]. C'est une limite intrinsèque à la magnétométrie par centre NV, en particulier dans le cas d'études de matériaux ferromagnétiques, qui émettent des champs de l'ordre de la dizaine de mT.

[99] TETIENNE *et al.*, *New Journal of Physics*, (2012)

Cependant, ce mélange des états de spin induit aussi un mélange de l'état brillant $|m_S = 0\rangle$ et des états sombres $|m_S = \pm 1\rangle$, ce qui mène à une diminution globale du taux de photoluminescence émis par le centre NV. On constate en effet une chute rapide de la photoluminescence, jusqu'à 40% de réduction au delà des 50 mT [Fig. 1.7 (c)]. Ce mécanisme est au cœur de la magnétométrie par extinction de photoluminescence, une méthode qualitative permettant de détecter les sources locales de forts champs magnétiques de manière *toute-optique* [99], qui sera introduite au § 1.3.2.

L'évolution de la photophysique du centre NV peut être simulée en reprenant les travaux de Manson [107], Robledo [100], Tetienne [99] et Gupta [108]. La figure 1.8 (a) montre une simulation de la dépendance de la photoluminescence émise par le centre NV en fonction du champ magnétique externe appliqué \mathbf{B} , dont le procédé est décrit dans la référence [99]. On constate bien qu'alors que le champ magnétique B_{\perp} a un fort effet d'extinction de la photoluminescence, le champ magnétique

[107] MANSON, HARRISON *et SELLARS*, *Phys. Rev. B*, (2006)

[100] ROBLEDO *et al.*, *New Journal of Physics*, (2011)

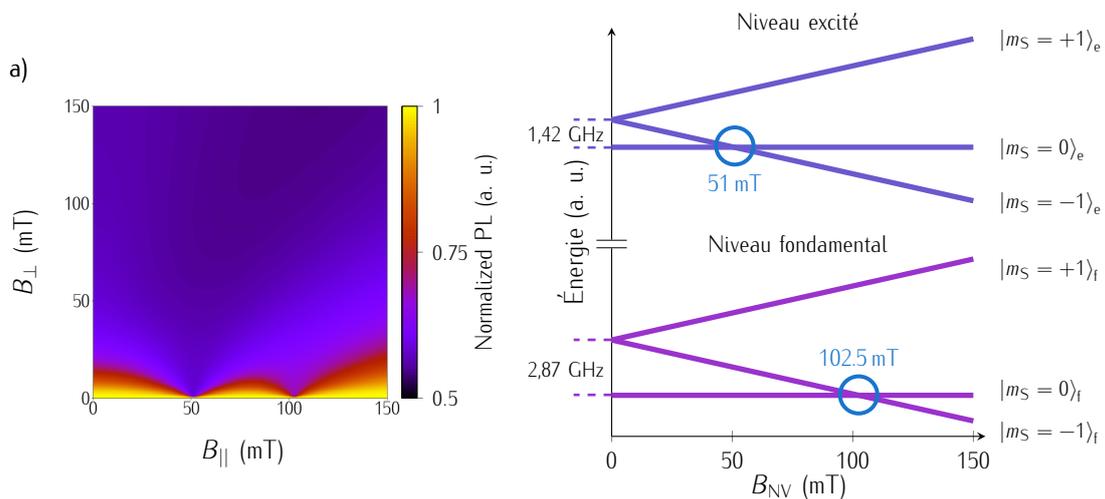


FIGURE 1.8 – (a) Simulation de la photoluminescence émise par un centre NV en fonction des composantes de champ B_{\parallel} et B_{\perp} . (b) Évolution de l'énergie des états de spin de l'état fondamental ($|m_S\rangle_f$) et excité ($|m_S\rangle_e$) en fonction du champ magnétique appliqué B_{NV} . Un anti-croisement des états $|m_S = 0\rangle_f$ et $|m_S = -1\rangle_f$ du niveau fondamental a lieu à 102,5 mT. De façon similaire, un anti-croisement des états $|m_S = 0\rangle_e$ et $|m_S = -1\rangle_e$ du niveau excité a lieu à 51 mT.

B_{\parallel} n'a que peu d'incidence. Deux extinctions de photoluminescence apparaissent cependant à $B_{\parallel} = 51$ mT et $102,5$ mT. Ces valeurs de champs correspondent à l'anti-croisement des états $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = -1\rangle$ des niveaux fondamental et excité, comme représenté sur la [figure 1.8](#) (b). Les composantes de clivage axial D du niveau fondamental ou du niveau excité sont entièrement compensées par le décalage Zeeman et la condition de l'équation (1.10) n'est donc plus respectée. De manière similaire au cas de forte composante B_{\perp} , le mélange des états de spin induit une chute de photoluminescence localement.

Je montrerai au § 1.3.2 que grâce à ces simulations, il est possible d'extraire des informations de structures magnétiques observées par cette technique de magnéto-métrie par extinction de photoluminescence.

1.1.5 Performance de la magnéto-métrie par résonance magnétique

En considérant un centre NV unique, sa sensibilité aux variations de champ magnétique dépend du protocole de mesure utilisé. Le plus simple et efficace à mettre en place, consiste à mesurer un spectre de résonance magnétique et d'ajuster ces données par une fonction lorentzienne, afin d'en extraire la fréquence de résonance. La sensibilité dépend donc ici de la capacité du système à détecter une variation de la position de cette fréquence de résonance en un temps d'acquisition donné. La plus petite variation de champ magnétique détectable est donnée par [109]

[109] DRÉAU *et al.*, Physical Review B, (2011)

$$\eta_S = 0.77 \cdot \frac{h}{g_{\text{NV}} \mu_B} \frac{w_0}{C \sqrt{R_0}}, \quad (1.14)$$

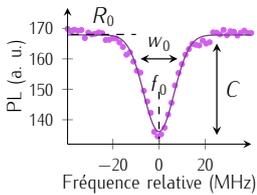


FIGURE 1.9 : Spectre de résonance magnétique typique enregistré sur un centre NV unique.

avec C le contraste de la résonance magnétique, w_0 sa largeur à mi-hauteur et R_0 le taux de photoluminescence du centre NV hors résonance. Considérons le spectre de résonance magnétique montré sur la [figure 1.9](#), qui est enregistré pour un centre NV unique, sous une excitation laser de $P_{\text{las}} = 100$ μW et radio-fréquence $P_{\text{rf}} = 300$ mW. Un ajustement de la raie de résonance magnétique par une fonction lorentzienne me permet d'en extraire $w_0 = 12$ MHz, $C = 20\%$ et $R_0 = 168 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. La sensibilité obtenue est finalement de $\eta = 4 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$. Une approche détaillée de l'amélioration de la sensibilité d'un ensemble de défauts sera présenté au § 4.1.2, mais on peut déjà pressentir qu'elle passe par l'optimisation des paramètres w_0 , C et R_0 , afin de minimiser l'équation (1.14). Bien que des protocoles de mesure aient été développés afin de maximiser l'excitation micro-onde ainsi que la collection

de la photoluminescence émise par le centre NV [110], ces trois paramètres sont cependant intrinsèquement limités par les propriétés photo-physiques du centre NV. Dans le régime d'excitations laser et radio-fréquence continues, la sensibilité est typiquement de l'ordre du $\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$.

La sensibilité peut cependant être améliorée en passant en régime impulsionnel. En effet, en régime continu, la raie de résonance magnétique subit un élargissement de puissance dû aux excitations laser et radio-fréquence appliquées simultanément [109]. Une manière de s'affranchir de cet élargissement de puissance est donc de séparer les étapes de manipulation et de lecture du spin électronique du centre NV. Ainsi, la largeur de la raie de résonance magnétique ne se retrouve limitée que par le bain de spins nucléaires alentours [111], ce qui mène à une sensibilité typique d'environ $300 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ [109].

Une seconde méthode permettant d'améliorer la sensibilité se base sur les techniques de découplage dynamique [84]. Elle consiste à mesurer l'accumulation de phase de la précession du spin électronique du centre NV dans un champ magnétique oscillant. On pourrait penser que de telles techniques ne sont pas applicables dans le cas de la mesure de champs magnétiques statiques. Cependant, ce problème peut être résolu en synchronisant la séquence de découplage dynamique avec une modulation de la position de l'échantillon magnétique par rapport au centre NV, produisant de ce fait un champ magnétique oscillant [112]. La sensibilité peut descendre dans ce cas jusqu'à quelques dizaines de $\text{nT}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Une autre approche permettant de gagner en sensibilité consiste, non pas à se baser sur un centre NV unique, mais plutôt sur un ensemble de défauts. En effet, la sensibilité définie par l'équation (1.14) pour un centre NV unique devient pour un ensemble de centres NV,

$$\eta_{\text{Ens}} = 0.77 \cdot \frac{h}{g_{\text{NV}}\mu_{\text{B}}} \frac{w_0}{C\sqrt{R \times N}}, \quad (1.15)$$

N étant le nombre de défauts [113]. Ainsi, pour un diamant ultra-dense en centres NV, la sensibilité peut descendre jusqu'au $\text{pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ [114]. Cependant, le prix à payer est une perte de la résolution spatiale, qui ne se confine plus au volume de détection nanométrique d'un centre NV unique.

[110] BARRY *et al.*, *Reviews of Modern Physics*, (2020)

[109] DRÉAU *et al.*, *Physical Review B*, (2011)

[111] MAZE *et al.*, *New Journal of Physics*, (2012)

[84] MAZE *et al.*, *Nature*, (2008)

[112] DEGEN, *Applied Physics Letters*, (2008)

[113] TAYLOR *et al.*, *Nature Physics*, (2008)

[114] WOLF *et al.*, *Physical Review X*, (2015)

1.2 Un microscope basé sur le centre NV

Il existe plusieurs configurations de microscopes à centre NV, répondant à des problématiques différentes. En fonction de si l'on veut privilégier la simplicité ou la résolution spatiale, deux approches se distinguent.

1.2.1 Microscopie par ensemble de centres NV

Le principe de fonctionnement d'un microscope basé sur un ensemble de centres NV consiste à utiliser comme capteur un diamant massif, dont une couche a été préalablement dopée en centres NV. Idéalement fine et proche de la surface du diamant massif, cette couche de centres NV est ensuite positionnée à proximité d'un échantillon d'intérêt. Les centres NV peuvent être adressés par deux configurations de microscopes différentes : une configuration confocale ou une configuration en champ large.

Les deux microscopes sont similaires en terme de composants optiques utilisés, mais diffèrent cependant dans la façon d'illuminer l'échantillon et de collecter la photoluminescence émise. En effet, alors qu'un microscope confocal va cartographier un échantillon en focalisant le laser d'excitation point par point [Fig. 1.10 (a)], le microscope à champ large va, lui, illuminer entièrement une zone de plusieurs μm^2 [Fig. 1.10 (b)]. Au niveau de la photoluminescence collectée, le microscope confocal utilise un trou de confocalité, qui permet de filtrer la photoluminescence provenant de régions hors du plan focal de l'objectif de microscope, ce qui limite le bruit de

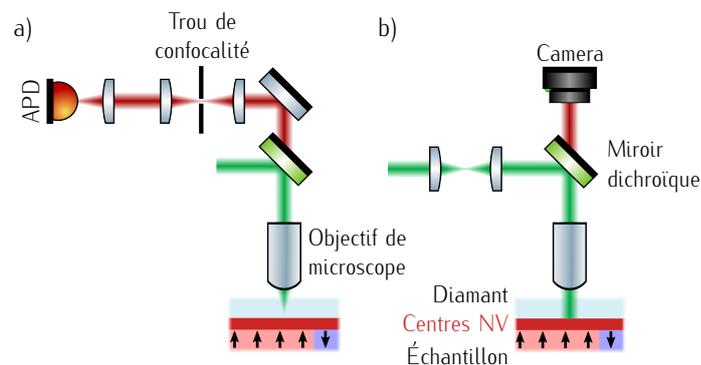


FIGURE 1.10 – Principe de la microscopie par ensemble de centres NV. Le capteur est constitué d'un diamant massif ayant une fine couche en surface dopée en centres NV. Les schémas (a, b) représentent (a) un microscope confocal et (b) un microscope à champ large.

fond mais qui réduit grandement l'intensité du signal collecté. Ce n'est pas le cas du microscope à champ large, qui envoie l'entièreté de la photoluminescence collectée par l'objectif de microscope, vers une caméra [115][116].

Chaque configuration présente des avantages et inconvénients qui lui sont propres. D'une part, la configuration confocale va permettre un meilleur contrôle de la puissance laser d'excitation ainsi qu'une optimisation du rapport signal sur bruit, au prix d'un temps d'accumulation bien plus long. D'autre part, la configuration en champ large va privilégier la simplicité d'utilisation et la rapidité d'acquisition. Elle est d'ailleurs utilisée dans de nombreux domaines, que ce soit la caractérisation de circuits électriques, comme représenté sur la figure 1.11 (a-c), avec la cartographie du champ magnétique de fuite et de l'échauffement du circuit sous l'effet d'une constriction, ou dans l'imagerie des dents de la ratula d'un polyplacophore [Fig. 1.11 (c, d)]. Ses dents sont en partie constituées de magnétite, un minéral ferreux, biominéralisé par les polyplacophores, et sont étudiées dans le cadre du développement de biomatériaux.

[115] LEVINE *et al.*, *Nanophotonics*, (2019)
 [116] SCHOLTEN *et al.*, *Journal of Applied Physics*, (2021)

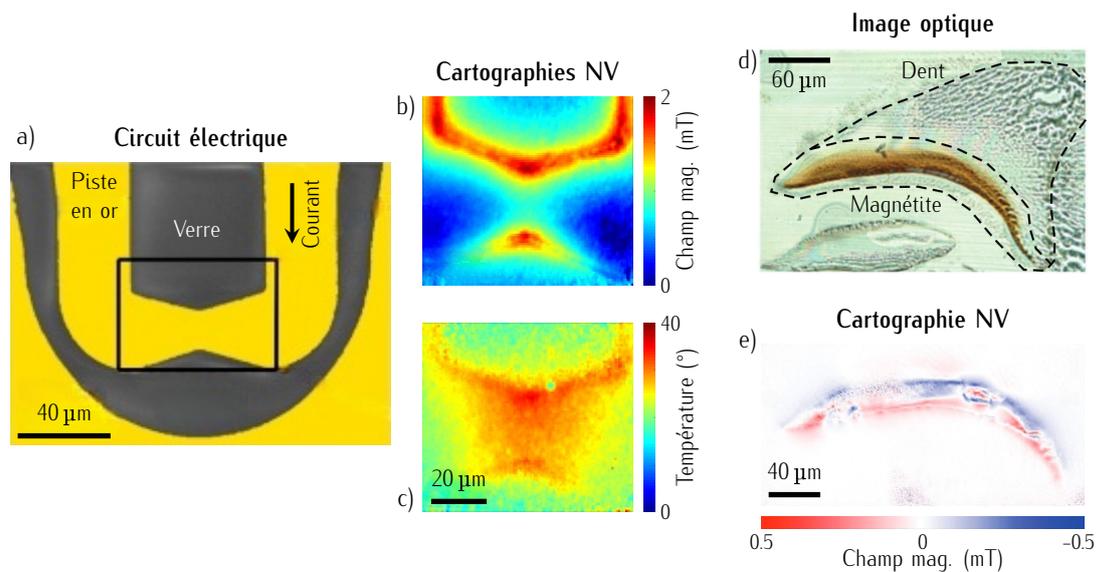


FIGURE 1.11 – (a) Image du dispositif micro-fabriqué, prise par microscopie électronique à balayage et colorisée par la suite. (b, c) Cartes des distributions du champ magnétique de fuite et de la température, sous l'application d'un courant électrique de 30 mA. Les données (a-c) ont été extraites de la référence [117]. (d) Image optique d'une dent de polyplacophore. (e) Carte de la distribution de champ magnétique correspondante. Les données (d, e) ont été extraites de la référence [118].

Je vais terminer ce paragraphe en discutant des performances des microscopes à ensemble de centres NV. Tout d'abord, en terme de résolution spatiale, ces microscopes sont fondamentalement limités par la diffraction optique, de l'ordre de

500 nm pour un objectif de microscope à haute ouverture numérique. De plus, les aberrations dues aux optiques du microscope ainsi que l'espacement entre la couche de centres NV et l'échantillon d'intérêt peuvent dégrader d'avantage la résolution spatiale. Pour ce qui est de la sensibilité magnétique, elle est limitée d'une part par les protocoles de mesure et l'inhomogénéité de l'excitation laser sur la zone d'illumination, ainsi que par le bruit de photons. De manière générale, on peut considérer une sensibilité de l'ordre du $\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ [116].

[116] SCHOLTEN
et al., Journal of Applied
Physics, (2021)

1.2.2 Principe général de la microscopie NV à balayage

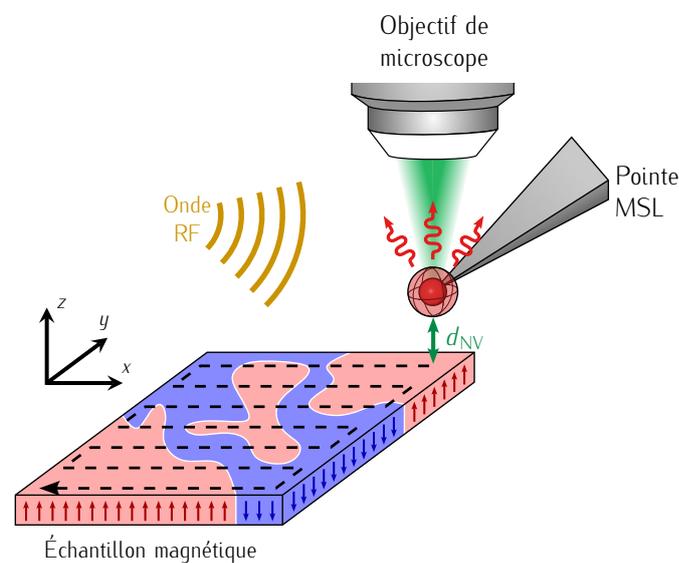


FIGURE 1.12 – Principe de la microscopie NV à balayage. Le centre NV (rouge) est positionné à l'extrémité de la pointe de microscope à sonde locale. Son volume de détection, représenté par la sphère rouge, est bien plus petit que la distance d_{NV} (flèche verte). Le balayage de l'échantillon par la pointe permet de cartographier ses structures magnétiques, représentées par les domaines bleus et rouges.

Le principe de fonctionnement de la microscopie NV à balayage est représenté sur la figure 1.12 et reprend la proposition de Chernobrod et Berman [81]. Le centre NV est implémenté à l'extrémité d'une pointe de microscope à force atomique. Un objectif de microscope, positionné juste au-dessus, permet non seulement d'exciter le centre NV mais aussi de collecter son signal de photoluminescence. Une antenne située à proximité permet d'appliquer une onde radio-fréquence. L'échantillon magnétique d'intérêt est balayé par la pointe du microscope à force atomique. En chaque point, un spectre de résonance magnétique est mesuré, le décalage Zeeman en est extrait

[81] CHERNOBROD et
BERMAN, Journal of Applied
Physics, (2005)

et la composante de champ B_{NV} est calculée. Un avantage majeur d'utiliser un défaut ponctuel tel que le centre NV est que son volume de détection, correspondant à la fonction d'onde de spin électronique du centre NV, est de l'ordre de quelques Å. Un magnétomètre basé sur un centre NV unique pourrait donc, en théorie, rivaliser avec la résolution spatiale d'un SP-STM. En réalité, le paramètre limitant la résolution spatiale est la distance entre le centre NV et l'échantillon, d_{NV} . Elle va non seulement influencer la sensibilité du microscope NV à balayage, mais aussi déterminer sa résolution spatiale. La pierre angulaire d'un microscope NV à balayage est donc l'intégration d'un centre NV individuel à l'extrémité d'une pointe de microscope à force atomique et deux approches peuvent être utilisées.

La première méthode consiste à coller un nano-diamant contenant un centre NV unique à l'extrémité d'une pointe de microscope à force atomique classique [49][85]. La première preuve de principe de cette configuration a été l'imagerie de structures magnétiques en nickel [49] et a fait ses preuves par la suite [85], avec, par exemple, l'imagerie de vortex magnétiques [119][120], l'étude de parois de domaines de lignes ferromagnétiques et leur dynamique [121][122][51]. Malheureusement, cette technique souffre de plusieurs désavantages. Tout d'abord, la sensibilité du centre NV aux champs magnétiques est limitée par la faible efficacité de collection du signal de photoluminescence. En effet, le défaut émet sa photoluminescence dans toutes les directions, l'objectif de microscope ne récolte donc qu'une infime portion des photons émis par le centre NV. De plus, il n'y a pas de contrôle sur la position du centre NV par rapport à l'extrémité de la pointe de microscope à force atomique, ce qui donne des distances de vol typique $d_{NV} \sim 100$ nm.

La deuxième approche, plus robuste, consiste à remplacer la pointe de microscope à force atomique classique par une pointe en diamant, taillée à partir d'un cristal massif obtenu par dépôt chimique en phase vapeur [86]. Comme illustré sur la figure 1.13 (a), la pointe est composée d'un levier de $6 \times 19 \mu\text{m}^2$ et d'un pilier, d'un rayon à son extrémité de 200 nm et d'une longueur de $\sim 1 \mu\text{m}$, qui viendra au contact de l'échantillon cible. Le centre NV est positionné à l'extrémité du pilier, par implantation d'ions azote. La profondeur d'implantation du centre NV peut être contrôlée par l'énergie d'implantation utilisée [123]. Une énergie de 6 keV permet d'obtenir des distances d_{NV} typiques de l'ordre de 50 nm, par exemple. La forme du pilier est aussi optimisée pour améliorer l'efficacité de collection d'environ un ordre de grandeur par rapport aux nano-diamants, jouant un rôle de guide d'ondes et augmentant le nombre de photons collectés [124][86]. Durant mon travail de thèse, j'ai utilisé des pointes en diamant commerciales, provenant de la société Qnami. Une

[49] BALASUBRAMANIAN et al., Nature, (2008)

[85] RONDIN et al., Applied Physics Letters, (2012)

[119] RONDIN et al., Nature Communications, (2013)

[120] TETIENNE et al., Physical Review B, (2013)

[121] TETIENNE et al., Science, (2014)

[122] TETIENNE et al., Nature Communications, (2015)

[51] GROSS et al., Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics, (2016)

[86] MALETINSKY et al., Nat. Nanotech., (2012)

[123] PEZZAGNA et al., New Journal of Physics, (2010)

[124] BABINEC et al., Nature Nanotechnology, (2010)

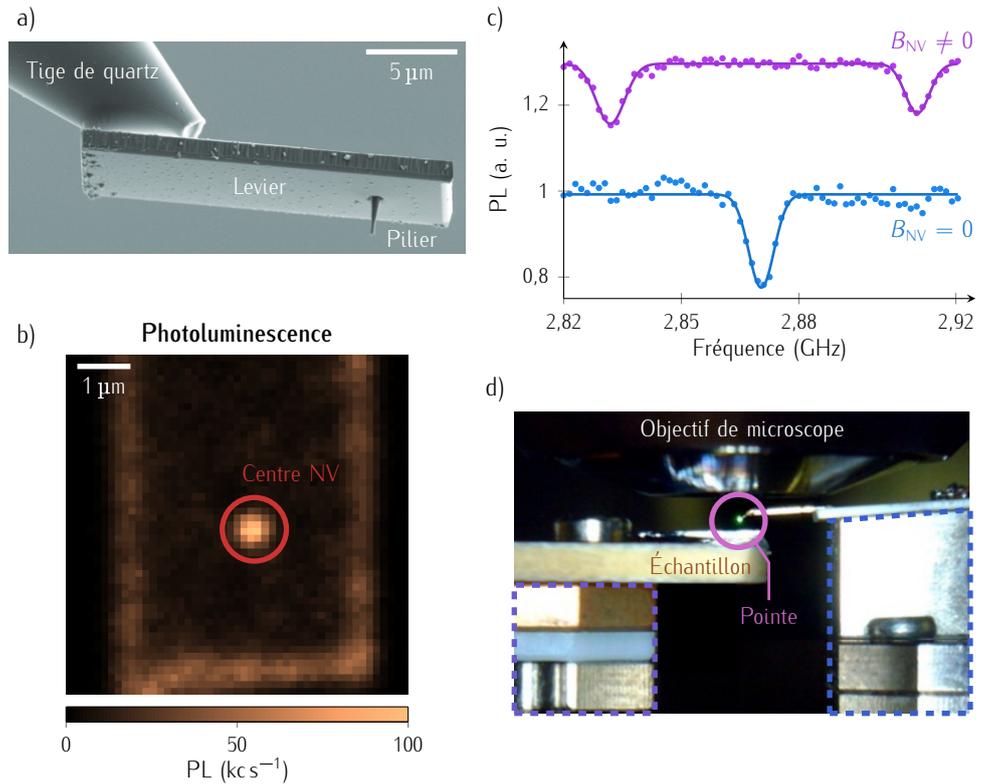


FIGURE 1.13 – (a) Image par microscopie électronique à balayage d'une pointe en diamant, provenant du site du fabricant *qnamich*. (b) Distribution de l'émission de photoluminescence d'une pointe en diamant, vue de dessus. (c) Spectres de résonance magnétique typiques avec et sans application d'un champ magnétique externe, mesurés pour un centre NV unique dans une pointe en diamant. Les lignes pleines sont des ajustements par des fonctions lorentziennes. (d) Photo du dispositif expérimental. Le laser d'excitation vert est focalisé sur la pointe en diamant, au centre, par l'objectif de microscope placé au dessus. L'échantillon magnétique, sur la gauche de l'image, peut être amené en contact de la pointe. L'empilement de nanopositionneurs permettant de positionner l'échantillon (la pointe) est entouré par les lignes pointillées violettes (bleues).

carte de photoluminescence typique d'une pointe vue de dessus est représentée sur la [figure 1.13](#) (b). Le pilier contenant le centre NV unique est situé au centre de la pointe. Les spectres de résonance magnétique typiques sont aussi tracés sur la [figure 1.13](#) (c), avec et sans l'application d'un champ magnétique de biais.

Durant ma thèse, j'ai participé au développement et j'ai utilisé un microscope NV à balayage construit par l'équipe, pouvant fonctionner à la fois à température ambiante et à température cryogénique (4 K) [[Fig. 1.13](#) (d)]. L'objectif de microscope a une ouverture numérique de 0.82 et une distance de travail de 0,65 mm et la partie microscope à force atomique, est basée sur l'AttoAFM de chez Attocube. Les détails techniques du dispositif expérimental sont disponibles dans l'[annexe A](#). La

microscopie NV à balayage s'est énormément développée ces dernières années, des dispositifs commerciaux sont d'ailleurs désormais disponibles. Durant ma thèse, j'ai également utilisé le modèle ProteusQ, commercialisé par la société Qnami.

1.2.3 *Caractéristiques du microscope NV à balayage*

Jusqu'alors, j'ai assumé que la microscopie NV à balayage était une technique *quantitative*, ce qui est une caractéristique intéressante lorsqu'il s'agit de comparer les observations expérimentales aux prédictions théoriques. La connaissance de deux paramètres clés du microscope NV à balayage est cependant requise. Tout d'abord, la composante du champ magnétique de fuite mesurée par le centre NV est celle suivant son axe de quantification, représentée par les deux angles $(\theta_{\text{NV}}, \phi_{\text{NV}})$. Il est donc nécessaire de mesurer ces angles. De plus, l'intensité du champ magnétique de fuite détecté décroît en fonction de la distance à l'échantillon. La distance entre le centre NV et la surface de l'échantillon, d_{NV} , doit donc aussi être mesurée de façon précise. Je vais maintenant discuter de la mesure de ces deux paramètres.

Orientation du centre NV

L'orientation du centre NV est définie dans le *référentiel du laboratoire*, fixé par les axes de translation du microscope à force atomique, (x, y, z) . La calibration des angles $(\theta_{\text{NV}}, \phi_{\text{NV}})$ se fait à l'aide d'un aimant vectoriel, composé de trois bobines, chacune orientée selon un des axes du laboratoire. Un champ \mathbf{B} d'amplitude fixée peut alors être appliqué selon une orientation choisie, définie par les angles $(\theta_{\text{B}}, \phi_{\text{B}})$ [Fig. 1.14 (a)]. L'application du champ \mathbf{B} va ainsi induire un décalage Zeeman des raies de résonance f_+ et f_- . Un décalage Zeeman maximum est observé lorsque l'orientation du champ \mathbf{B} se trouve parallèle à l'orientation du centre NV.

Dans un premier temps, je mesure l'angle ϕ_{NV} en fixant \mathbf{B} dans le plan (x, y) , c'est-à-dire pour $\theta_{\text{B}} = 90^\circ$, et en faisant varier ϕ_{B} de 0 à 90° , avec un pas de 3° . Un spectre de résonance magnétique est mesuré à chaque pas afin de suivre l'une des raies. Le graphique présenté sur la figure 1.14 (b) montre, par exemple, l'évolution de f_- . Ici, je mesure un angle ϕ_{NV} de $3(2)^\circ$, pour un décalage Zeeman maximum d'une vingtaine de MHz. Ensuite, après avoir fixé $\phi_{\text{B}} = \phi_{\text{NV}}$, je mesure l'angle θ_{NV} en faisant cette fois varier θ_{B} de 0 à 90° . L'évolution des fréquences en fonction de l'angle θ_{B} illustré sur la figure 1.14 (c) me permet d'extraire un angle $\theta_{\text{NV}} = 54(2)^\circ$.

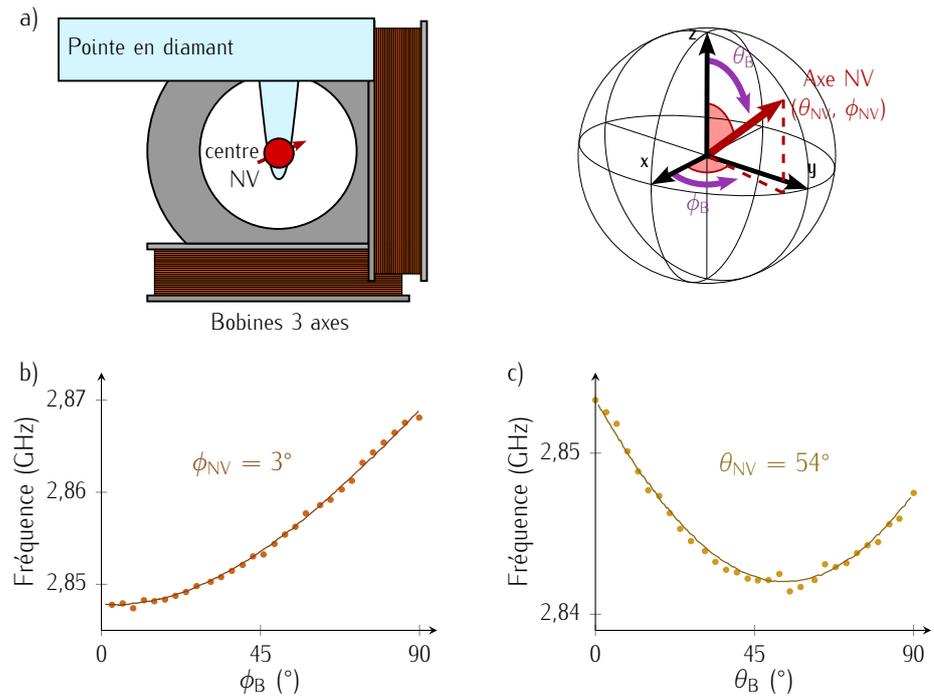


FIGURE 1.14 – (a) Le centre NV est positionné au centre d'un système de bobines trois axes, permettant d'appliquer un champ magnétique \mathbf{B} d'amplitude fixée et d'orientation définie par les angles (θ_B, ϕ_B) . (b, c) Détermination de l'axe de quantification du centre NV, par la mesure de (b) ϕ_{NV} , puis (c) θ_{NV} .

Cette procédure doit être effectuée pour chaque nouvelle pointe utilisée. Ces pointes étant fabriquées à partir de diamants massifs d'orientation (001), l'axe de quantification du centre NV est donc suivant l'une des directions (111) du diamant, c'est-à-dire pour un angle $\phi_{NV} = 0$ ou 90° et un angle $\theta_{NV} = 55$ ou 125° .

Résolution spatiale

Comme indiqué au § 1.2.2, la distance entre le centre NV et l'échantillon, d_{NV} , est un paramètre crucial du microscope NV à balayage, qui détermine sa résolution spatiale. Il est donc nécessaire de déterminer ce paramètre avant chaque expérience. Une approche consiste à mesurer le champ magnétique de fuite généré par un échantillon de référence connu, comme développé dans la référence [125], pour des lignes ferromagnétiques d'aimantation uniforme et normale au plan. En effet, en

[125] HINGANT et al., Phys. Rev. Applied, (2015)

considérant une ligne d'épaisseur $t < d_{\text{NV}}$ et de dimension infinie suivant l'axe y , les composantes du champ magnétique de fuite \mathbf{B} sont décrites par les équations

$$\begin{cases} B_x(x, z) = \frac{\mu_0 M_s t}{2\pi} \left(\frac{d_{\text{NV}}}{x^2 + d_{\text{NV}}^2} \right) \\ B_y(x, z) = 0 \\ B_z(x, z) = -\frac{\mu_0 M_s t}{2\pi} \left(\frac{x}{x^2 + d_{\text{NV}}^2} \right) \end{cases}, \quad (1.16)$$

avec M_s l'aimantation. Dans le cas où M_s et t sont des paramètres connus, il est donc possible d'extraire d_{NV} en mesurant le champ magnétique de fuite produit par la piste ferromagnétique.

Le principe de la mesure est schématisé [figure 1.15 \(a\)](#). Un profil du champ magnétique de fuite est enregistré perpendiculairement à une ligne ferromagnétique de $1 \mu\text{m}$ de large et de $t = 0,6 \text{ nm}$ d'épaisseur. Comme expliqué au [§ 1.2.2](#), un spectre de résonance magnétique est enregistré en chaque point, le décalage Zeeman est mesuré et la composante de champ magnétique B_{NV} est calculée. Le profil de champ B_{NV} résultant, tracé sur la [figure 1.15 \(b\)](#), est ensuite ajusté par l'équation (1.16) et la distance $d_{\text{NV}} = 45(5) \text{ nm}$ en est extraite. De manière générale, dans le cas de pointes en diamant, les valeurs typiques d_{NV} mesurées se situent entre 40 nm et 80 nm . Une analyse détaillée des incertitudes, incluant l'incertitude sur la mesure de l'orientation de l'axe de quantification du centre NV, ainsi que de

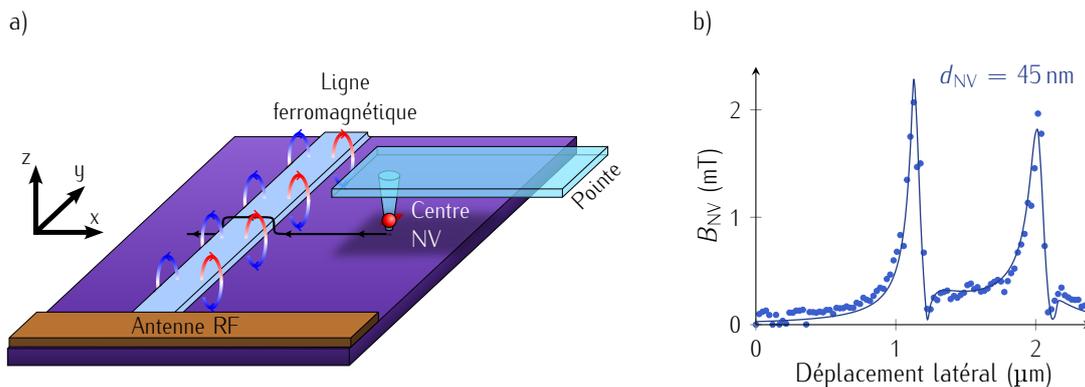


FIGURE 1.15 – (a) Principe de la mesure de calibration de la distance entre le centre NV et l'échantillon. Une ligne ferromagnétique ayant une aimantation uniforme et normale au plan (x, y) est scannée par le microscope NV à balayage. Une antenne radio-fréquence située à proximité permet la mesure de spectres de résonance magnétique. (b) Profil de la composante B_{NV} du champ magnétique de fuite généré par la ligne ferromagnétique. Les lignes pleines sont un ajustement des données par l'équation (1.16), ce qui permet d'extraire une distance centre NV-échantillon de 45 nm .

[126] Gross
et al., Nature, (2017)

l'épaisseur de la ligne ferromagnétique, conduit à une incertitude typique pour la distance d_{NV} de l'ordre de 10% [126].

Comme montré précédemment, le centre NV a deux régimes de fonctionnement. Le premier, en champ transverse faible, est basé sur la mesure du décalage Zeeman induit par la composante du champ suivant l'axe de quantification du défaut, B_{NV} . Le second, pour des champs transverses forts, est une simple mesure du taux de photoluminescence. Je vais maintenant introduire deux modes d'imagerie, basés sur ces deux régimes de fonctionnement.

1.3 Illustrations des différents modes d'imagerie par microscopie NV à balayage

1.3.1 Imagerie magnétique quantitative par détection optique de la résonance magnétique

La mesure quantitative par détection optique de la résonance magnétique se fait généralement sous l'application d'un champ de biais, à l'aide d'un aimant permanent. En effet, sans ce champ de biais, on ne peut pas distinguer l'état $|m_S = -1\rangle$ de l'état $|m_S = +1\rangle$ et il n'est donc pas possible de déterminer le signe de la composante de champ B_{NV} mesurée. L'application d'un champ B_{biais} de quelques mT permet de lever la dégénérescence des états $|m_S = \pm 1\rangle$ et d'ainsi avoir accès à la mesure du signe de B_{NV} . De plus, ce champ de biais permet aussi passer dans le régime linéaire, comme expliqué au § 1.1.4.

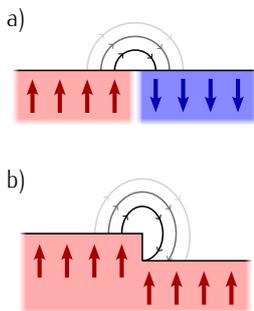


FIGURE 1.16 : Champ de fuite produit par (a) une structure de spin non colinéaire et (b) un changement de topographie.

Pour illustrer le mode d'imagerie quantitatif, je vais considérer une couche ultra fine de 0,6 nm de cobalt à aimantation normale au plan. Tout d'abord, dans cette couche, le champ magnétique de fuite n'est produit que dans le cas où l'aimantation présente une divergence non nulle, $\nabla \cdot \mathbf{M} \neq 0$. Une couche uniformément aimantée ne produit donc pas de champ magnétique de fuite. Au contraire, dans le cas d'une structure de spin non colinéaire comme par exemple une paroi de domaine [Fig. 1.16 (a)], ou d'une modification de la topographie [Fig. 1.16 (b)], un champ magnétique de fuite est produit.

La figure 1.17 (a) montre ces deux cas. Une première lecture de cette carte nous permet d'observer une distribution de la composante du champ magnétique B_{NV}

caractéristique de parois entre plusieurs domaines magnétiques, avec des intensités de l'ordre de $\pm 2,5$ mT. De plus, une cartographie plus détaillée de l'intérieur d'un domaine de la figure 1.17 (a) met en lumière une granularité de champ magnétique, d'intensité typique d'environ ± 100 μ T [Fig. 1.17 (b)]. Cette distribution de champ, d'intensité plus faible, correspond aux irrégularités de topographie de la couche de cobalt.

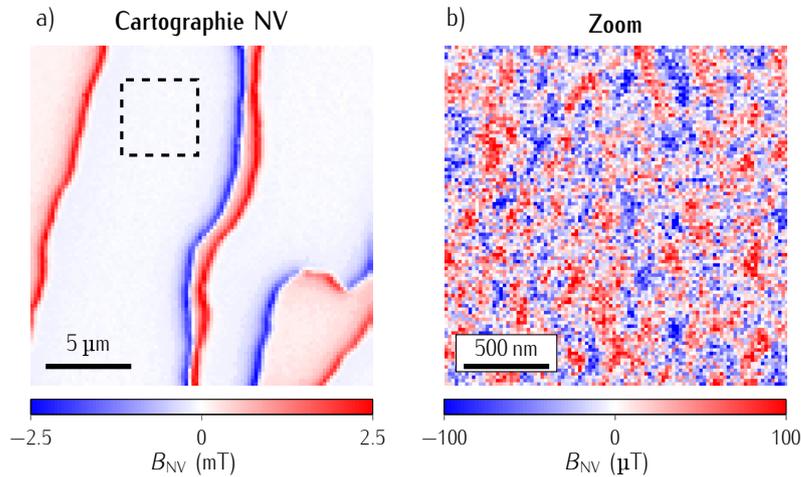


FIGURE 1.17 – (a) Carte de la distribution de la composante magnétique B_{NV} . (b) Carte magnétique correspondant à la zone indiquée par le rectangle en pointillé de la figure (a)

La méthode d'imagerie par résonance magnétique, bien que quantitative, est longue. Pour acquérir un spectre de résonance magnétique complet, le temps d'accumulation par pixel va être de l'ordre de la seconde. Cependant, pour certains échantillons, la simple mesure du taux de la photoluminescence émise par le centre NV permet d'en déduire des informations. Je vais maintenant introduire un second protocole, basé sur une mesure tout-optique et bien plus rapide.

1.3.2 *Imagerie magnétique qualitative par extinction de photoluminescence*

Principe de la méthode d'imagerie qualitative

De façon similaire à la magnétométrie par résonance magnétique, pour réaliser une carte d'extinction de photoluminescence, on définit une zone d'intérêt, divisée en pixels. Cependant, cette fois, pour chaque pixel, on ne regarde que l'émission de photoluminescence pendant un temps d'intégration T_{int} . Ce protocole est bien

[85] RONDIN *et al.*, Applied Physics Letters, (2012)

plus rapide que le précédent, quelques dizaines de ms par pixel, et ne requiert pas d'onde radio-fréquence ou l'application d'un champ magnétique de biais. Si une source de champ B_{\perp} intense est à proximité du centre NV, une baisse de la photoluminescence sera mesurée [85]. Bien que qualitative, cette technique convient à l'étude d'échantillons émettant des champs magnétiques de fuite forts, tels que les matériaux ferromagnétiques.

Considérons maintenant une couche mince de cobalt, de 2,4 nm d'épaisseur. L'amplitude de champ magnétique typique observée sur la [figure 1.17 \(a\)](#) pour une couche d'une épaisseur de 0,6 nm étant d'environ 2,5 mT, on peut donc s'attendre à ce que ce nouvel échantillon, quatre fois plus épais, produise des champs magnétiques d'une dizaine de mT. Comme expliqué au § 1.1.4, le régime d'imagerie quantitative ne fonctionne plus pour de telles intensités de champ magnétique. Il est alors nécessaire de passer au mode d'imagerie qualitatif par extinction de photoluminescence. La [figure 1.18](#) représente la mesure qualitative par extinction de photoluminescence, sur la couche de cobalt de 2,4 nm d'épaisseur. On peut en effet observer de fortes diminutions de photoluminescence correspondant aux forts champs magnétiques de fuite produits par les parois de domaine. Pour illustrer le potentiel de cette seconde technique d'imagerie, je vais considérer le travail effectué sur un échantillon présentant des structures de spin topologiques : des skyrmions.

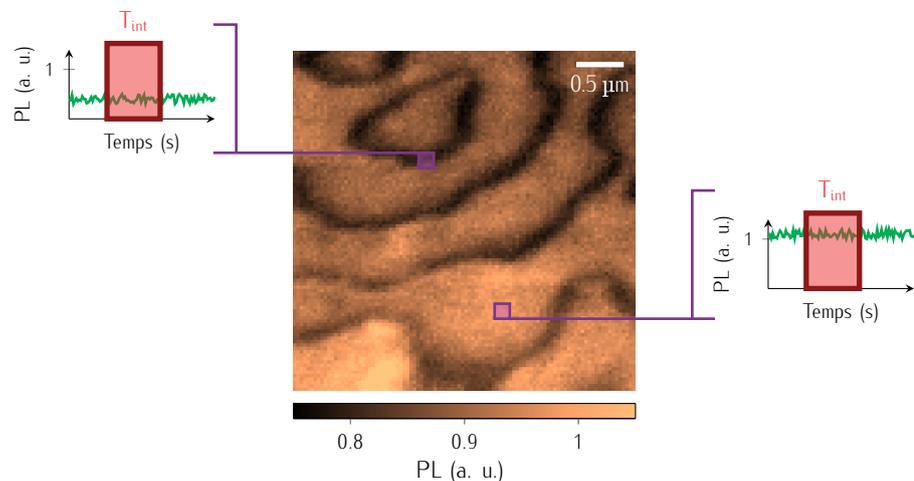


FIGURE 1.18 – Image magnétique prise par la technique d'extinction de photoluminescence. Le pixel surligné en bas de la carte présente plus de photoluminescence que celui du haut. Il correspond à une zone de plus faible champ magnétique de fuite.

Application à l'étude de skyrmions ferromagnétiques

Les skyrmions sont des structures de spin topologiques en forme de tourbillon à deux dimensions [Fig. 1.19], théorisés par Tony Skyrme. Ils sont particulièrement robustes aux perturbations externes telles que les fluctuations magnétiques, leur taille nanométrique pourrait permettre un stockage de données à très haute densité et enfin, ils pourraient être créés et manipulés par de très faibles courants [127][128]. Toutes ces propriétés font qu'ils sont au cœur d'un grand effort de recherche de par leur fort potentiel dans de futures applications de stockage et traitement de données à l'échelle nanométrique [127][128].

Dans ce paragraphe, je vais décrire brièvement les travaux effectués en collaboration avec le groupe de *Olivier Boulle* à Spintec, sur un échantillon présentant des skyrmions ferromagnétiques. L'échantillon est composé d'un empilement de couches de $\text{Co}(0.3)/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(2.1)/\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}(4.2)$, dont l'épaisseur de chaque couche, indiquées ici en nm, a été optimisées afin de stabiliser des skyrmions à température ambiante et sans application de champ magnétique externe [50]. Le cobalt et le permalloy étant des matériaux ferromagnétiques, les champs magnétiques de fuite produits par des couches de telles épaisseurs sont bien trop intenses pour utiliser la microscopie NV à balayage en mode quantitatif. Je vais par la suite me servir de cet échantillon afin d'illustrer le potentiel de l'imagerie par extinction de photoluminescence.

L'étude a été réalisée à l'aide d'une pointe en diamant caractérisée par une distance d_{NV} de 65(9) nm et une orientation suivant ($\theta_{\text{NV}} = 54(2)^\circ$ et $\phi_{\text{NV}} = 4(2)^\circ$), ces deux paramètres ayant été mesurés par les procédures décrite au § 1.2.3.

Tout d'abord, on observe sur un scan typique de nombreuses chutes de photoluminescence très localisées, signatures du fort champ de fuite généré par des skyrmions ferromagnétiques isolés [Fig. 1.20 (a)]. Les contrastes d'extinction de photoluminescence, \mathcal{C} , ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur, w_{sk} , sont extraits en ajustant les spots noirs avec des fonctions gaussiennes [Fig. 1.20 (b)], et ce pour un ensemble de 51 skyrmions isolés. L'ajustement des histogrammes par une nouvelle fonction gaussienne me permet d'en extraire un contraste moyen $\mathcal{C} = 23(6)\%$ [Fig. 1.20 (c)], lié à l'amplitude du champ magnétique de fuite généré. Leur diamètre w_{sk} , quant à lui, est de 66(20) nm [Fig. 1.20 (d)].

Pour tenter d'extraire des informations supplémentaires sur la structure de ces skyrmions, je vais utiliser des simulations magnétiques. Ces simulations sont basées sur l'approche coulombienne, qui consiste à calculer le champ magnétique \mathbf{H} en

[127] FERT, CROS et SAMPAIO, Nat. Nanotech., (2013)

[128] MONCHESKY, Nature Nanotechnology, (2015)

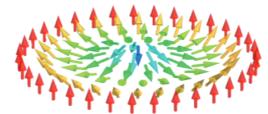


FIGURE 1.19 : Skyrmion en configuration Néel gauche, extrait de la référence [127].

[50] RANA et al., Phys. Rev. Applied, (2020)

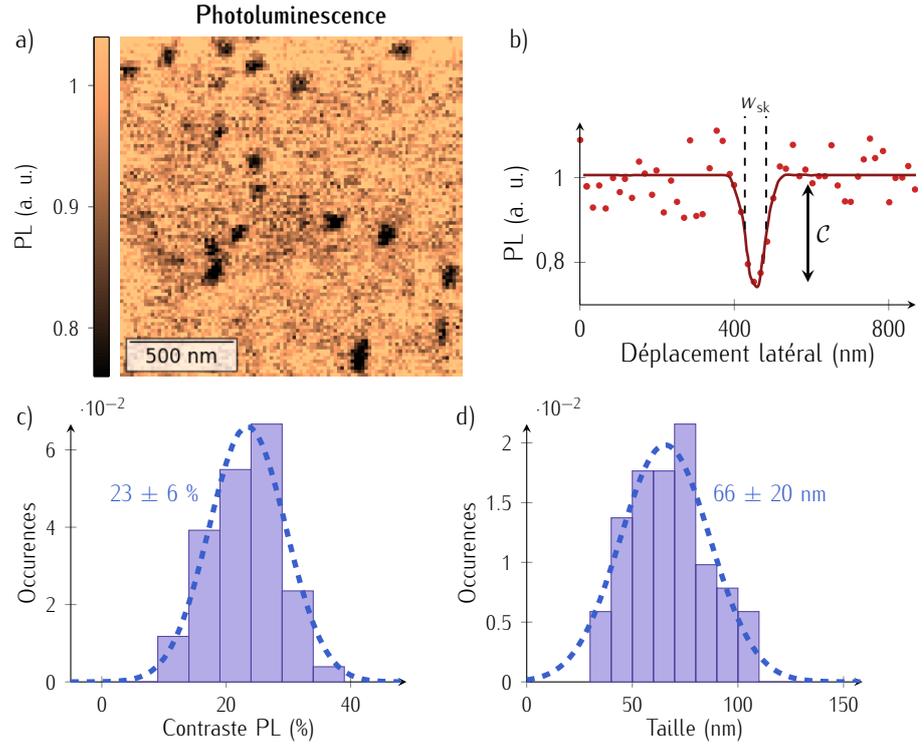


FIGURE 1.20 – (a) Carte de d’extinction de photoluminescence, les spots noirs correspondent à des skyrmions ferromagnétiques. (b) Profil typique d’un skyrmion. Son contraste, \mathcal{C} , ainsi que son diamètre, w_{sk} , sont extraits par un ajustement des données par une fonction gaussienne (ligne pleine). (c, d) Distributions du (c) contraste de photoluminescence et des (d) tailles des skyrmions, extraites d’un set de données comprenant 51 skyrmions. Les données sont ajustées par une fonction gaussienne (lignes pointillées bleues).

considérant l’aimantation comme une distribution de charges magnétiques [129]. Le potentiel scalaire ϕ , défini tel que $\mathbf{H} = -\nabla\phi$, est solution de l’équation de Poisson

$$\Delta\phi - \nabla \cdot \mathbf{M} = 0. \quad (1.17)$$

En fixant comme condition aux limites que $\phi(r \rightarrow \infty) = 0$, la solution de l’équation (1.17) devient alors

$$\phi(\mathbf{r}) = \iiint_V \mathbf{M}(\mathbf{r}') S(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}', \quad (1.18)$$

ce qui nous donne une convolution entre l’aimantation \mathbf{M} et une fonction de Green \mathbf{S}

$$S(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \nabla' \cdot \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.19)$$

En partant de ce constat, le calcul du potentiel scalaire donné par l’équation (1.18) et donc du champ magnétique \mathbf{H} se fait numériquement, en discrétisant l’échantillon [130]. Pour ce faire, j’ai développé une simulation avec l’aide d’Aurore

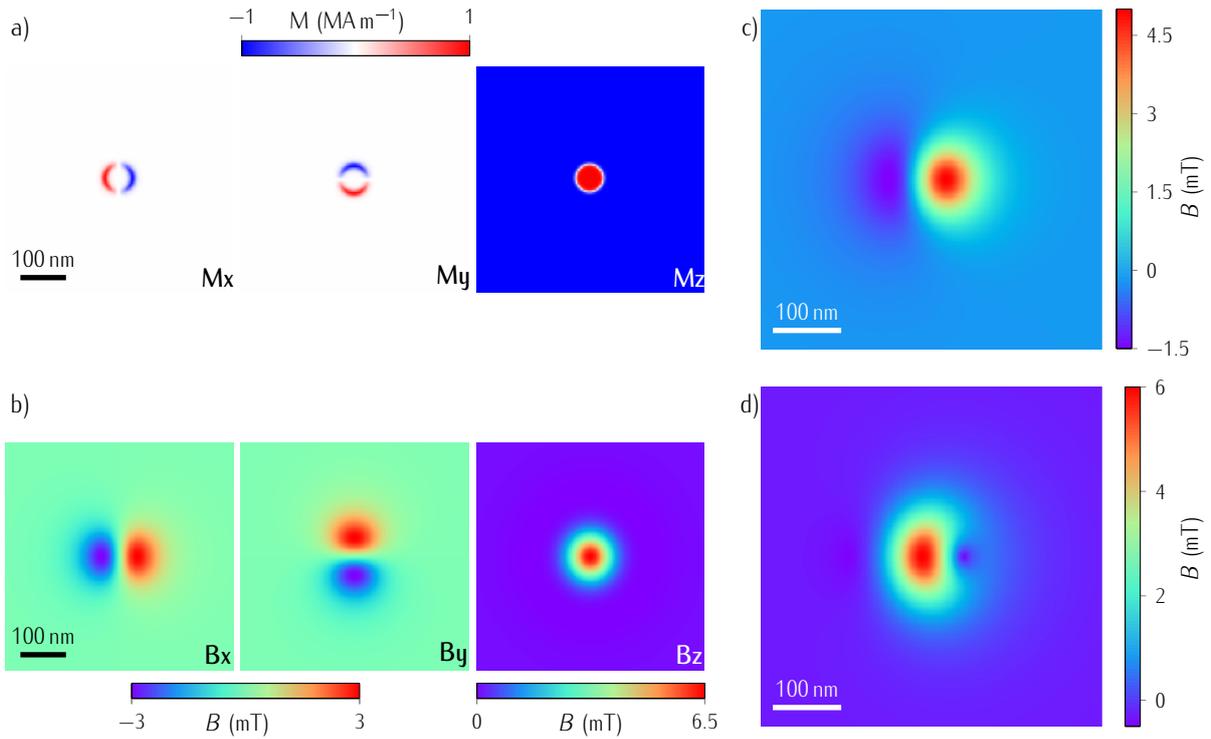


FIGURE 1.21 – (a) Composantes de la distribution de l’aimantation suivant x , y et z . (b) Composantes B_x , B_y et B_z calculés correspondantes. (c-d) Projection du champ calculé (c) parallèle et (d) perpendiculaire à l’axe de quantification du centre NV.

Finco, qui est composée de cellules élémentaires parallélépipédiques, dont la taille peut être fixée en fonction des besoins de précision. Ensuite, le calcul se divise en trois étapes :

1. Tout d’abord, une configuration d’aimantation est définie en fixant un vecteur d’aimantation local \mathbf{M}_{loc} au centre de chaque parallélépipède. Chaque cellule élémentaire de la simulation se retrouve donc uniformément aimantée. Pour un skyrmion, je considère une paroi de Néel gauche, c’est à dire pour une rotation des moments magnétique normale au plan formé par la paroi, à 360° [131]. La largeur de la paroi de domaine est fixée à $\sqrt{A/K_{\text{eff}}}$, où A est la constante de rigidité d’échange et $K_{\text{eff}} = K_u - \mu_0 M_\xi^2 / 2$ est la constante d’anisotropie. La valeur de A est extraite de la littérature [132], et fixée à 6 pJ m^{-1} . A la fin de cette étape, on obtient la distribution d’aimantation représentée sur la figure 1.21 (a), en considérant un skyrmion de diamètre $w_{\text{sk}} = 60 \text{ nm}$.
2. Pour la suite, étant donné que nous cherchons à simuler le champ magnétique détecté par le centre NV, nous ne considérerons qu’un plan parallèle à la surface de l’échantillon, d’une hauteur $z = d_{\text{NV}}$. La fonction \mathbf{S} est calculée numériquement pour chaque cellule de ce plan. Le potentiel scalaire ϕ est

[131] ROMMING *et al.*, Phys. Rev. Lett., (2015)

[132] NEMBACH *et al.*, Nature Physics, (2015)

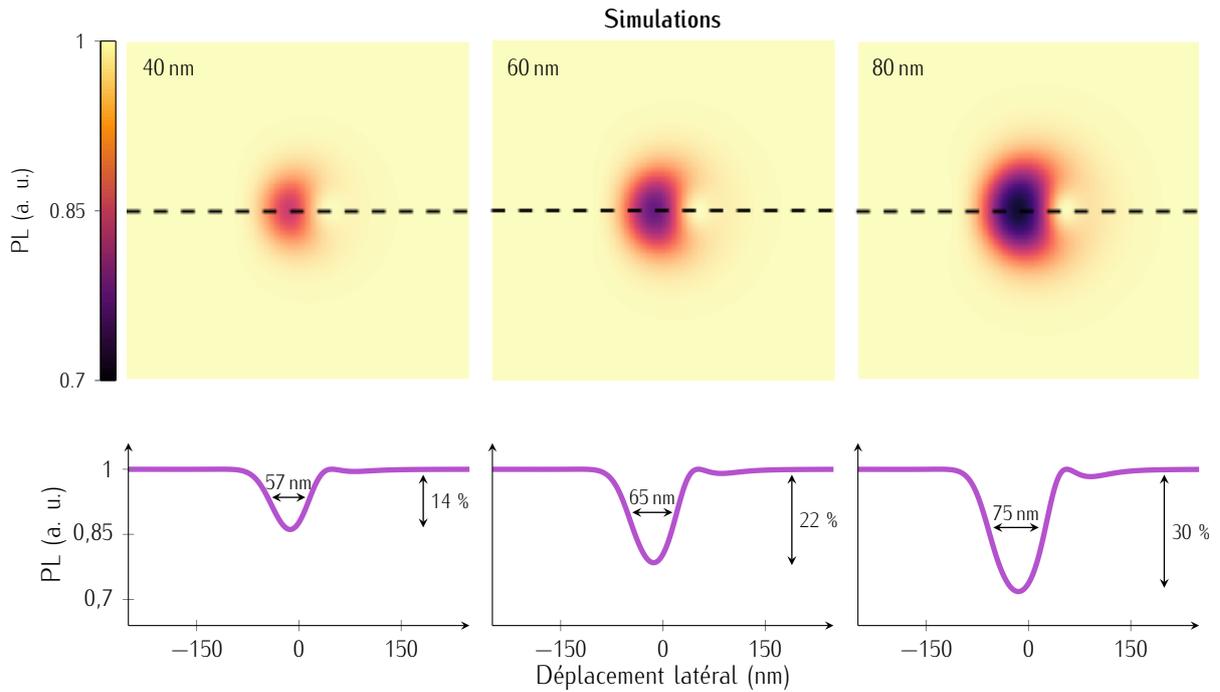


FIGURE 1.22 – Simulation de l’extinction de photoluminescence pour trois tailles de skyrmion différentes : 40, 60 et 80 nm. Les profils extraits (lignes noires pointillées) sont tracés en bas des cartes, les contrastes et tailles sont indiqués.

obtenu par la convolution décrite par l’équation (1.18), faite dans l’espace de Fourier afin de la simplifier en une multiplication. Les composantes du champ magnétique \mathbf{H} peuvent finalement être calculées numériquement, comme on peut le voir sur la figure 1.21 (b).

- Enfin, le champ magnétique \mathbf{H} est projeté suivant l’axe du centre NV, afin d’en déduire les composantes B_{\parallel} [Fig. 1.21 (c)] et B_{\perp} [Fig. 1.21 (d)].

La figure 1.21 (d) montre clairement une composante B_{\perp} intense, supérieure à 5 mT, ce qui explique l’extinction de photoluminescence lorsque le centre NV est à proximité de skyrmions. Cette extinction de photoluminescence peut aussi être calculée en utilisant le modèle introduit au § 1.1.4 et décrit dans la référence [99]. La figure 1.22 montre ces cartes simulées d’extinction de photoluminescence, considérant un skyrmion de diamètre w_{sk} de 40, 60 et 80 nm.

[99] TETIENNE et al., New Journal of Physics, (2012)

Les résultats expérimentaux sont reproduits par le skyrmion simulé de diamètre $w_{sk} = 60$ nm, à la fois en terme de diamètre w_{sk} mesuré et de contraste d’extinction de photoluminescence, \mathcal{C} . On peut donc en conclure que les skyrmions ferromagnétiques stabilisés à température ambiante et sans application de champ magnétique externe ont une taille typique de l’ordre de 60 nm. Dans le chapitre suivant, je vais utiliser

cette approche dans l'étude de matériaux de van der Waals magnétiques à température ambiante.

Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté le microscope NV à balayage que j'ai utilisé lors ma thèse. Ce microscope est constitué d'une part d'un microscope à force atomique, dont la pointe est remplacée par une pointe en diamant, où se situent un centre NV unique à son extrémité. Ce centre NV est utilisé comme magnétomètre de dimension atomique et est adressé par un microscope confocal.

Les caractéristiques du microscope NV à balayage sont les suivantes :

- Dans son utilisation la plus simple, lorsque l'excitation laser et radio-fréquence sont continues, sa sensibilité aux champs magnétiques est de l'ordre du $\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$.
- Il permet une mesure *quantitative* de la composante de champ B_{NV} parallèle à l'axe de quantification du centre NV.
- Sa résolution spatiale est déterminée par la distance entre le centre NV et la surface magnétique à mesurer, d_{NV} .
- La mesure par microscopie NV à balayage est *non-invasive*.
- Ce microscope peut opérer à condition ambiante et cryogénique.

Cette technique permet de détecter des champs magnétiques de faible intensité, à une échelle de l'ordre de quelques dizaines de nm, produits par des structures de spin non colinéaires ou des variations de topographie d'un échantillon magnétique. Malheureusement, l'utilisation de ce microscope est limité pour les cas où la composante de champ perpendiculaire à l'axe de quantification du centre NV, B_{\perp} , est faible, typiquement inférieure à 5 mT. Cette limitation est contraignante dans le cadre d'études de structures ferromagnétiques de taille nanométrique, où l'on cherche à réduire la distance d_{NV} afin de minimiser la résolution spatiale, mais où la proximité avec les structures ferromagnétiques induit de forts champs magnétiques \mathbf{B} , de l'ordre de la dizaine de mT. J'ai pu cependant montrer que le mode d'imagerie qualitatif par extinction de photoluminescence peut être utilisé dans l'étude de skyrmions ferromagnétiques, afin d'en extraire des informations sur leur taille w_{sk} .

Dans le chapitre suivant, ces techniques d'imagerie vont être utilisées pour l'étude de matériaux bidimensionnels magnétiques à température ambiante.

IMAGERIE DE MATÉRIAUX BIDIMENSIONNELS MAGNÉTIQUES PAR MICROSCOPIE NV À BALAYAGE

2.1. Caractérisation de l'aimantation à température ambiante de flocons fins de CrTe₂	57
2.1.1 Caractérisation du cristal massif de 1T-CrTe ₂	57
2.1.2 Exfoliation d'un cristal de CrTe ₂	59
2.1.3 Imagerie de flocons épais par extinction de photoluminescence	62
2.1.4 Imagerie quantitative de flocons fins	68
2.2. Flocons de CrTe₂ encapsulés	76
2.2.1 Encapsulation de matériaux bidimensionnels	76
2.2.2 Mesure de l'aimantation d'un flocon de CrTe ₂ de 25 nm d'épaisseur encapsulé	78
2.2.3 Comportement en température	80
2.3. Etude de films fins de Fe₅GeTe₂ lithographiés	83
2.3.1 Le Fe ₅ GeTe ₂ comme matériau prometteur à haute température de Curie	85
2.3.2 Rectangles lithographiés de 2 × 4 μm ²	86
2.3.3 Mesures en température	88

Introduction

La stabilisation d'un ordre magnétique dans un cristal de van der Waals offre de nombreuses opportunités [133][134]. Tout d'abord par l'étude fondamentale du magnétisme à deux dimensions [135], que ce soit l'utilisation d'une mono-couche de matériau magnétique comme représentation parfaite d'un aimant d'Ising bidimensionnel [136], ou l'étude de transitions de phases magnétiques exotiques dans un système de faible dimension [33]. De plus, ces couches magnétiques peuvent aussi être intégrées dans des hétérostructures de van der Waals afin de créer de nouveaux dispositifs spintroniques à deux dimensions [137][138].

La découverte en 2017 d'un ordre magnétique dans une mono-couche de CrI_3 [17] et une bi-couche de $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [18], a lancé un intense effort de recherche à l'échelle internationale, ce qui a permis la découverte de nombreux nouveaux matériaux de van der Waals magnétiques, de manière extrêmement rapide [139][140]. Un abondant panel de propriétés diverses a d'ailleurs été reporté, au sein de cette même famille. Le CrBr_3 arbore une aimantation normale au plan [141], suivant l'axe c , tandis que celle du CrCl_3 est dans le plan [142]. Des matériaux de van der Waals antiferromagnétique ont aussi été découverts, avec par exemple le MnPS_3 [143]. Cependant, malgré leurs différences, tous ces matériaux ont une propriété commune : leur température de Curie, T_C , (ou de Néel, pour les matériaux antiferromagnétiques) est bien en deçà de la température ambiante, ce qui est une limitation importante dans le développement de nouvelles applications. L'observation d'un ordre magnétique à deux dimensions au dessus de la température ambiante est actuellement une problématique importante de la recherche sur les matériaux de van der Waals magnétiques.

Une première stratégie, bien connue dans le monde des semiconducteurs, consiste à incorporer un dopant magnétique dans un matériau semiconducteur [35][36]. De cette manière, un ordre ferromagnétique à température ambiante a pu être obtenu dans des couches de 1T-VSe_2 dopées en platine [37][38], ainsi que dans du WSe_2 dopé en vanadium [39]. Une seconde approche consiste à augmenter la température de Curie d'un matériau. Dans ce contexte, le Fe_3GeTe_2 est un candidat idéal, de par sa forte anisotropie magnétique et sa température de Curie relativement élevée, 130 K dans le cas d'une mono-couche [20][40]. Différentes méthodes ont été utilisées afin d'atteindre une température de Curie proche ou supérieure à 300 K, grâce à un canal ionique [21][41], ou en utilisant des effets d'interfaces [42]. Enfin, la recherche de matériaux massifs présentant déjà une température de Curie au delà de

[133] SAMARTH, Nature, (2017)

[134] BURCH, MANDRUS et PARK, Nature, (2018)

[135] WANG et al., Annalen der Physik, (2020)

[136] ONSAGER, Phys. Rev., (1944)

[33] KOSTERLITZ et THOULESS, Journal of Physics C : Solid State Physics, (1973)

[137] SIERRA et al., Nature Nanotechnology, (2021)

[17] HUANG et al., Nature, (2017)

[18] GONG et al., Nature, (2017)

[139] GIBERTINI et al., Nature Nanotechnology, (2019)

[140] G. et Z., Science, (2019)

[141] WEIJONG et al., Science, (2019)

[142] BEDOYA-PINTO et al., Science, (2021)

[37] VÉLEZ-FORT et al., ACS Applied Electronic Materials, (2022)

[39] YUN et al., Advanced Science, (2020)

[20] FEI et al., Nature Materials, (2018)

[21] DENG et al., Nature, (2018)

la température ambiante est aussi une piste prometteuse [43][44][45]. Deux candidats se distinguent particulièrement, le CrTe_2 et les alliages de Fe_xGeTe_2 ($x = 4, 5$).

Tout d'abord, le CrTe_2 est le seul matériau de van der Waals ferromagnétique connu à ce jour présentant une température de Curie de 320 K sous sa forme de cristal massif [144]. De plus, l'exfoliation de cristaux de CrTe_2 a pu mettre en évidence une conservation de l'ordre magnétique à température ambiante jusqu'à des épaisseurs de 10 nm [145][146]. La mesure quantitative de l'aimantation reste néanmoins une opération complexe pour de tels flocons, de taille micrométrique. De plus, l'exfoliation est un procédé lourd, qui limite le développement d'applications futures, contrairement à de la croissance à grande échelle par épitaxie par jet moléculaire. Récemment, de fines couches de Fe_5GeTe_2 ont été obtenues par cette technique, montrant une grande qualité cristalline ainsi qu'une température de Curie proche des 300 K [147].

L'objet de ce second chapitre sera porté sur l'étude de ces deux matériaux de van der Waals magnétiques, par microscopie NV à balayage. Dans une première partie, je vais présenter les propriétés d'un cristal massif de CrTe_2 ainsi que le principe de l'exfoliation. Je vais ensuite mesurer l'aimantation de fins flocons de CrTe_2 (§ 2.1). Dans une seconde partie, je vais étudier les effets de l'encapsulation de ces flocons de CrTe_2 par un matériau bidimensionnel isolant, le hBN, sur leurs propriétés magnétiques (§ 2.2). Enfin, dans la troisième partie, je vais montrer des travaux préliminaires que j'ai effectués sur de fines couches de Fe_5GeTe_2 épitaxiées (§ 2.3).

[144] FREITAS et al., Journal of Physics Condensed Matter, (2015)

[145] SUN et al., Nano Research, (2020)

[146] PURBAWATI et al., ACS Applied Materials & Interfaces, (2020)

[147] RIBEIRO et al., npj 2D Materials and Applications, (2022)

2.1 *Caractérisation de l'aimantation à température ambiante de flocons fins de CrTe_2*

Dans cette section, j'étudie les propriétés ferromagnétiques à température ambiante de flocons de CrTe_2 de phase cristalline 1T et de taille micrométrique, obtenus par exfoliation. Ce travail a été fait en collaboration avec *Anike Purbawati*, *Nicolas Rougemaille* et *Johann Coraux*, de l'Institut Néel.

2.1.1 *Caractérisation du cristal massif de 1T- CrTe_2*

Le cristal massif de CrTe_2 est un matériau lamellaire. Sa structure atomique, représentée sur la [figure 2.1](#) (a), est composée d'une couche de chrome intercalée

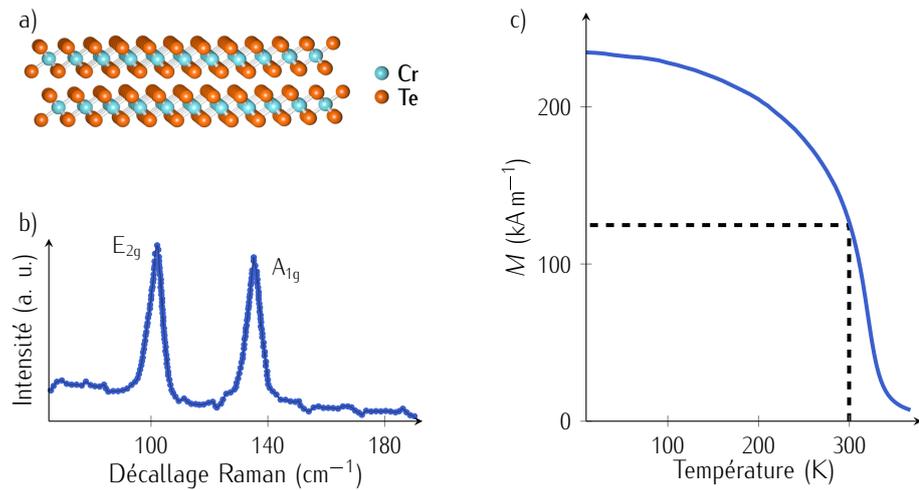


FIGURE 2.1 – (a) Structure cristalline du CrTe₂. (b) Spectre Raman extrait de la référence [146] effectué sur le même cristal de CrTe₂. (c) Courbe de l'aimantation en fonction de la température sous l'application d'un champ magnétique de 1 T.

entre deux couches de tellure, d'une épaisseur de $\sim 0,6$ nm. Il présente un ordre ferromagnétique à température ambiante dans sa phase cristalline $1T$ -CrTe₂ [144], notée par la suite pour des raisons de simplicité CrTe₂. La croissance du cristal massif de CrTe₂ a été faite à l'Institut Néel, suivant la procédure décrite dans la référence [144]. Il est important de noter que le CrTe₂ est un matériau complexe. Tout d'abord, comme il sera discuté au § 2.1.2, il se dégrade au contact de l'air [146][144]. De plus, la question de la composition et de la structure des cristaux de CrTe₂ synthétiques n'est pas une affaire évidente. En effet, les divergences quant aux propriétés magnétiques de cristaux massifs de CrTe₂ reportées dans la littérature semblent dues à différents alliages de Cr-Te présents dans le cristal de CrTe₂, notamment du Cr₅Te₈ [148]. Plusieurs phases co-existent donc au sein d'un même cristal, ayant chacune des propriétés magnétiques distinctes, le CrTe₂ étant ferromagnétique dans le plan avec une T_C de ~ 320 K [144][146], tandis que le Cr₅Te₈ est un ferromagnétique normal au plan avec une T_C de ~ 200 K [149][150][151].

Une première caractérisation du cristal a été menée à l'institut Néel par spectroscopie Raman, afin de s'assurer de la composition du cristal massif de CrTe₂. Les deux pics observés à 102 et 134 cm⁻¹ sur la figure 2.1 (b) sont typiques des modes A_{1g} et E_{2g} , correspondants respectivement aux modes de vibrations normal et dans le plan, attendus pour le CrTe₂ [148][146]. Ensuite, les propriétés magnétiques du cristal massif ont été étudiées par André Sulpice, par magnétométrie à échantillon vibrant. L'aimantation du cristal a été mesurée en fonction de la température en

[144] FREITAS *et al.*, Journal of Physics Condensed Matter, (2015)

[146] PURBAWATI *et al.*, ACS Applied Materials & Interfaces, (2020)

[148] PURBAWATI *et al.*, To be published, (2022)

[149] WANG *et al.*, Phys. Rev. B, (2019)

[150] CHEN *et al.*, Advanced Materials, (2022)

[151] TANG *et al.*, Nature Electronics, (2022)

appliquant un champ magnétique de 1 T afin de saturer l'échantillon. Les résultats nous indiquent que l'aimantation à température ambiante est de 120 kA m^{-1} , ce qui est par exemple, dix fois plus faible que dans le cas du cobalt [Fig. 2.1 (c)]. La température de Curie peut aussi être extraite, avec une valeur proche de 320 K. Plus intéressant encore, cette aimantation a été mesurée dans le plan, ce qui est rare dans la famille des matériaux magnétiques de van der Waals. En effet, seul le CrCl₃ présente un ordre magnétique dans le plan, cependant sa température de Curie, d'environ 15 K, est bien en dessous de la température ambiante [152][142]. Le CrTe₂ est donc un bon candidat pour étudier le modèle XY à deux dimensions à température ambiante [34][33] ainsi que dans le développement de nouveaux dispositifs spintroniques basés sur des hétérostructures de van der Waals [137].

2.1.2 Exfoliation d'un cristal de CrTe₂

Les bases de l'exfoliation

L'obtention de flocons fins de CrTe₂ à partir du cristal lamellaire a été faite par exfoliation mécanique, technique introduite lors des premières exfoliations du graphène [2]. Grâce aux forces capillaires et aux forces de van der Waals, il est possible d'isoler des couches fines du cristal massif. La figure 2.2 illustre un processus d'exfoliation simple, n'utilisant qu'un ruban adhésif, qui permet d'obtenir des flocons d'épaisseurs variables, de la mono-couche jusqu'à une centaine de nm. Le ruban adhésif sert tout d'abord à peler la surface d'un cristal lamellaire, la force adhésive de la colle étant plus forte que les interactions de van der Waals liant les couches du cristal lamellaire entre elles. Des couches du matériel restent donc collées sur le ruban. En répétant cette étape plusieurs fois, on obtient une surface de quelques cm² couverte de flocons provenant du cristal. Différents type de ruban adhésifs peuvent être utilisés, en fonction du matériau, allant du ruban standard avec une forte adhésion à des rubans Nitto ou Kepton, permettant de limiter les contaminations dues à la colle adhésive. L'étape suivante consiste à déposer ces flocons sur un substrat (silicium, métal, quartz, polymère, ...). Cette fois, ce sont les interactions capillaires et de van der Waals entre le substrat et la couche de matériau en contact qui permettent de briser les interactions de van der Waals entre les couches des flocons présents sur le ruban adhésif. On sépare donc de nouveau les flocons en deux, une partie restant sur le substrat, d'épaisseur variable. La quantité de flocons transférés et leurs épaisseurs dépend donc principalement du

[152] CAI *et al.*, Nano Letters, (2019)

[142] BEDOYA-PINTO *et al.*, Science, (2021)

[34] BEREZINSKII, Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics, (1971)

[33] KOSTERLITZ *et THOULESS*, Journal of Physics C : Solid State Physics, (1973)

[137] SIERRA *et al.*, Nature Nanotechnology, (2021)

[2] NOVOSELOV *et al.*, Science, (2004)

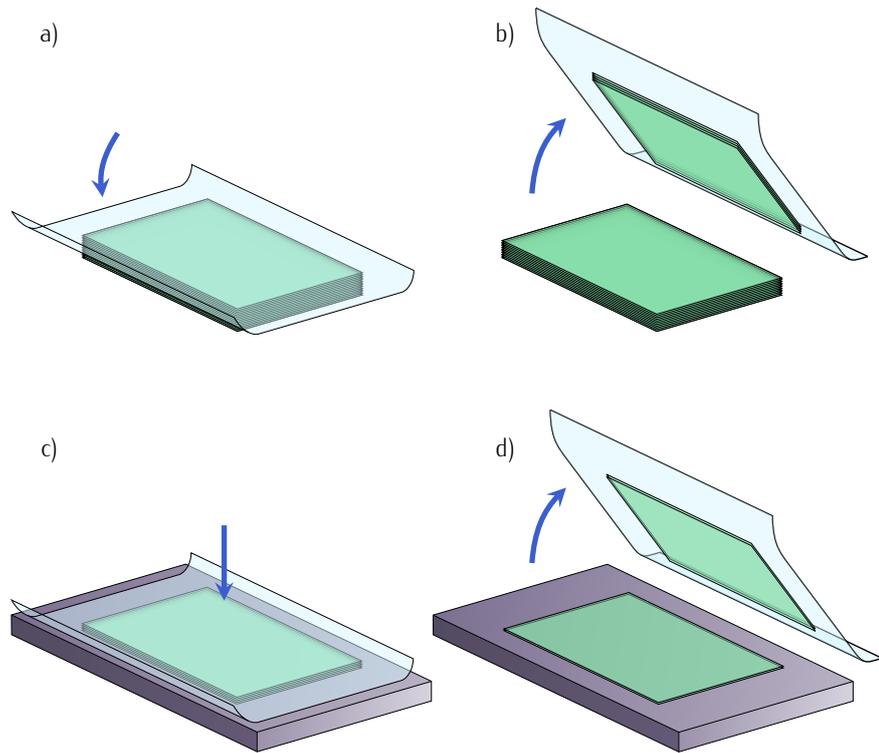


FIGURE 2.2 – Schéma du processus de l'exfoliation mécanique. La surface du cristal lamellaire est pelée grâce à un ruban adhésif (a). Des couches de matériau vont rester accrochées à la colle, sur le ruban (b). En pressant ensuite ces couches sur un substrat (c), les forces capillaires/de van der Waals vont permettre d'y déposer de flocons fins d'une épaisseur variant entre la centaine de nm à la mono-couche (d).

matériau utilisé. Certains matériaux, tels que le graphène ou le hBN sont simples à exfolier et fournissent des flocons en grande quantité, tandis que d'autres, ceux composés de tellure par exemple, sont plus résistants à l'exfoliation. Cette méthode est simple, mais il est bon de noter qu'elle ne permet pas de contrôler l'épaisseur ou le positionnement des flocons que l'on veut déposer. Le résultat de cette technique est un substrat couvert de flocons de tailles, d'épaisseurs et de positions aléatoires, que l'on doit ensuite analyser avec un microscope optique pour trouver ceux pouvant nous intéresser. Bien que suffisant pour le travail que je montre dans le début de ce chapitre, je vais cependant par la suite avoir recours à des techniques plus sophistiquées, permettant de choisir un flocon d'intérêt et de le placer avec une précision micrométrique sur un substrat. Ces procédures, bien que plus complexes, permettent notamment de construire les hétérostructures de van der Waals.

Exfoliation du cristal massif de CrTe₂

Contrairement aux autres matériaux bidimensionnels type graphène ou MoS₂, il est très difficile d'obtenir des flocons de CrTe₂ de moins d'une dizaine de nm d'épaisseur par exfoliation. De plus, phénomène courant dans le monde des matériaux à deux dimensions, de nombreux matériaux stables dans leur forme de cristal massif se dégradent lors du processus d'exfoliation, en atteignant des épaisseurs atomiques. Dans des environnements non contrôlés, des couches d'oxydes peuvent par exemple se former, dû à l'oxygène et l'humidité ambiante, dégradant la surface et les propriétés des flocons [153]. Dans le cas des matériaux bidimensionnels magnétiques, les CrX₃ (X = Br, Cl, I) se liquéfient en quelques secondes [154] et le Fe₃GeTe₂ forme une couche d'oxyde O-Fe₃GeTe₂ en surface [155]. Les matériaux de van der Waals stables à l'air, tels que le CrSe₂ [156], sont très rares.

Dans le cas du CrTe₂, ce n'est en fait pas un problème pour des flocons épais ou pour le cristal massif, car il semble que cette oxydation ne se produise qu'en surface et ne pénètre pas à plus de quelques nm dans le matériau [146]. Cependant, pour des couches de quelques nm d'épaisseur, l'oxydation est problématique, car on peut comprendre que lorsque l'on atteint une épaisseur critique de quelques nanomètres, il n'y aura plus de volume de matériau entre les surfaces oxydées. Heureusement, ce phénomène d'oxydation est lent et se produit à l'échelle de plusieurs jours. On peut constater sur la figure 2.3 que les pics Raman typiques à 102 et 134 cm⁻¹ sont peu à peu remplacés par deux nouveaux pics à 126 et 142 cm⁻¹, synonyme d'une oxydation du cristal [146]. J'ai donc décidé de faire l'étude sur des flocons frais, dans les 24 heures après exfoliation.

Le choix du substrat est aussi crucial dans le monde des matériaux de van der Waals. C'est d'ailleurs l'une des raisons pour laquelle les premières mono-couche de matériaux bidimensionnels n'ont été observées que très tardivement, alors que leurs cristaux lamellaires étaient connus depuis le siècle dernier. La visibilité des flocons sur le substrat va grandement dépendre du matériau en lui-même ainsi que de la composition du substrat et de la longueur d'onde de la lumière incidente [3]. Dans mon cas, les substrats utilisés ont été du SiO₂(285 nm)/Si ou Pt(1 nm)/Ta(10 nm), afin maximiser la visibilité par microscopie optique des flocons de CrTe₂. La figure 2.4 montre des images typiques de flocons de CrTe₂ exfoliés. On constate que les cristaux sont généralement de taille modeste, de quelques μm², et isolés. Une première indication qualitative de l'épaisseur des flocons est leur contraste optique. Alors que sur la figure 2.4 (a), les flocons sont d'une teinte sombre, ce qui est synonyme de

[153] GAO et al., ACS Nano, (2016)

[154] SHCHERBAKOV et al., Nano Letters, (2018)

[155] KIM et al., Nanotechnology, (2019)

[156] LI et al., Nature Materials, (2021)

[146] PURBAWATI et al., ACS Applied Materials & Interfaces, (2020)

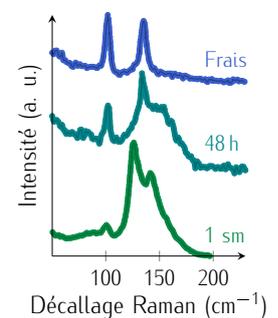


FIGURE 2.3 : Evolution du spectre Raman du CrTe₂. Données extraites de la référence [146].

[3] GEIM et NOVOSELOV, Nature Materials, (2007)

flocons épais, les fins sont quasi transparents [Fig. 2.4 (b)]. Notamment, le flocon entouré semble particulièrement fin. Après cette première étape de repérage, un fil de cuivre d'un diamètre de $25\ \mu\text{m}$ est positionné à proximité du flocon d'intérêt, afin de permettre la mesure de spectres de résonance magnétique et la cartographie par microscopie NV à balayage.

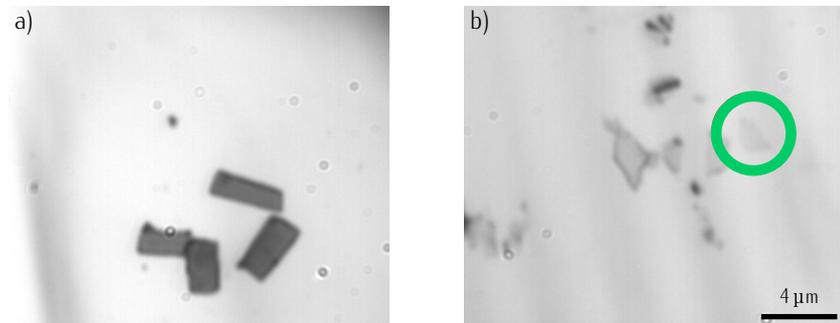


FIGURE 2.4 – Images optiques de flocons de CrTe_2 (a) épais et (b) fins.

2.1.3 *Imagerie de flocons épais par extinction de photoluminescence*

La figure 2.5 schématise la mesure d'un flocon de CrTe_2 prise avec une pointe en diamant commerciale de chez Qnami. Je rappelle que, comme expliqué au § 1.3.1, un champ magnétique de fuite n'est produit que pour une structure d'aimantation présentant une divergence non nulle, $\nabla \cdot \mathbf{M} \neq 0$. Ainsi, on s'attend à détecter une distribution de champ magnétique de fuite localisée aux bords des flocons, dans le cas d'une structure de spin non colinéaire ou pour une variation de l'épaisseur des flocons. La méthode permettant de déterminer l'aimantation que j'utilise dans ce chapitre se base sur la mesure du champ de fuite produit aux bords d'un flocon. Il est donc préférable pour cette analyse d'utiliser des flocons ayant une aimantation uniforme et une épaisseur homogène. Les champs coercitifs du CrTe_2 étant faibles [145][146], de l'ordre du mT, un faible champ de biais peut être appliqué afin de saturer l'aimantation du flocon. Cependant, obtenir des flocons d'une épaisseur homogène par exfoliation n'est pas chose aisée, de par le faible taux de transfert évoqué au § 2.1.2. Ainsi, je vais donc soigneusement prendre en compte les variations d'épaisseur lors de mon analyse. La distance de vol $d_{\text{NV}} = 80(10)$ nm ainsi que l'axe de quantification du centre NV, formant un angle $\theta_{\text{NV}} = 58^\circ$, $\phi_{\text{NV}} = 103^\circ$ avec le référentiel du laboratoire, sont également mesurés. Comme discuté en détail dans le § 1.2.3,

[145] SUN *et al.*, Nano Research, (2020)

[146] PURBAWATI *et al.*, ACS Applied Materials & Interfaces, (2020)

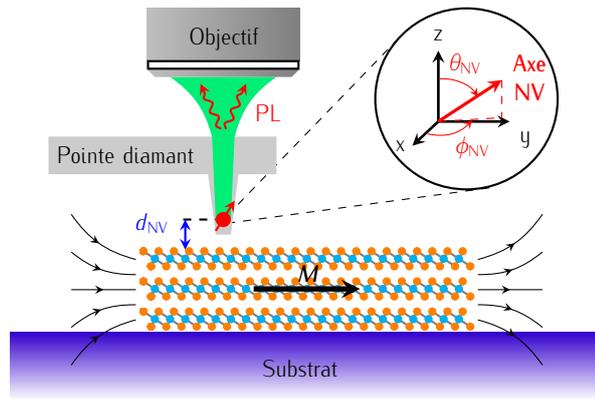


FIGURE 2.5 – Un centre NV unique (flèche rouge) est situé à l'extrémité d'une pointe en diamant. Un objectif de microscope positionné au-dessus de la pointe permet d'exciter le centre NV grâce à un laser vert et de collecter sa photoluminescence. Des nano-positionneurs permettent de déplacer l'échantillon et de cartographier les lignes de champs (flèches noires) produites par un flocon de CrTe₂, en considérant une aimantation M uniforme et dans le plan. Dans cette étude, la distance entre le centre NV et l'échantillon d_{NV} est de 80(10) nm et son axe de quantification fait un angle $\theta_{NV} = 58^\circ$, $\phi_{NV} = 103^\circ$ par rapport au référentiel du laboratoire.

cette calibration préalable est nécessaire pour pouvoir extraire des informations quantitatives sur la structure magnétique du CrTe₂ à partir des cartes de champs magnétiques mesurées.

Les premières images par microscopie NV à balayage ont été faites sur des flocons d'une épaisseur avoisinant la centaine de nm, ce qui est très épais pour un matériau de van der Waals. Il n'existe pas une épaisseur critique définissant la transition entre le monde 3D et 2D. Cette transition du cristal massif à un flocon bidimensionnel représente un changement des propriétés physiques du cristal dû à la réduction de sa dimensionalité et est donc intrinsèque au matériau lui-même. Dans le cas du graphite, le passage vers le graphène est connu pour être autour des 5-10 couches [157], passant d'un semimétal classique dans sa forme de graphite (11+ couches), à un semimétal ayant un très faible recouvrement de ses bandes (2-10 couches) et finalement à un semiconducteur sans gap pour une mono-couche. Dans le cas du CrTe₂, cette limite n'est pas encore claire. Cependant, pour des épaisseurs de l'ordre de 150 nm comme ici, ce qui veut dire plus de 300 couches, on peut s'attendre à un comportement proche de celui du cristal massif.

[157] PARTOENS et PEETERS, Physical Review B, (2006)

Comme expliqué au § 1.3, deux régimes de fonctionnement existent pour un microscope NV à balayage, en fonction de l'intensité des champs magnétiques de

fuite mesurés. Pour estimer ceux produits par nos flocons de CrTe_2 , j'utilise les simulations introduites au § 1.3.2.

Simulation du champ de fuite produit par les flocons de CrTe_2

Tout d'abord, j'extrais la forme de mes flocons depuis l'image de topographie, comme on peut le voir sur la figure 2.6 (a) avec les traits pointillés. Les composantes de l'aimantation suivant x , y , et z sont ensuite fixées : on considère ici une aimantation nulle à l'extérieur du flocon et uniforme, prenant la valeur de l'aimantation du cristal massif mesurée au § 2.1.1, $M = 120 \text{ kA m}^{-1}$, dans le flocon. Je fixe les angles de l'aimantation θ_M et ϕ_M arbitrairement dans le plan [Fig. 2.6 (b)]. Le champ

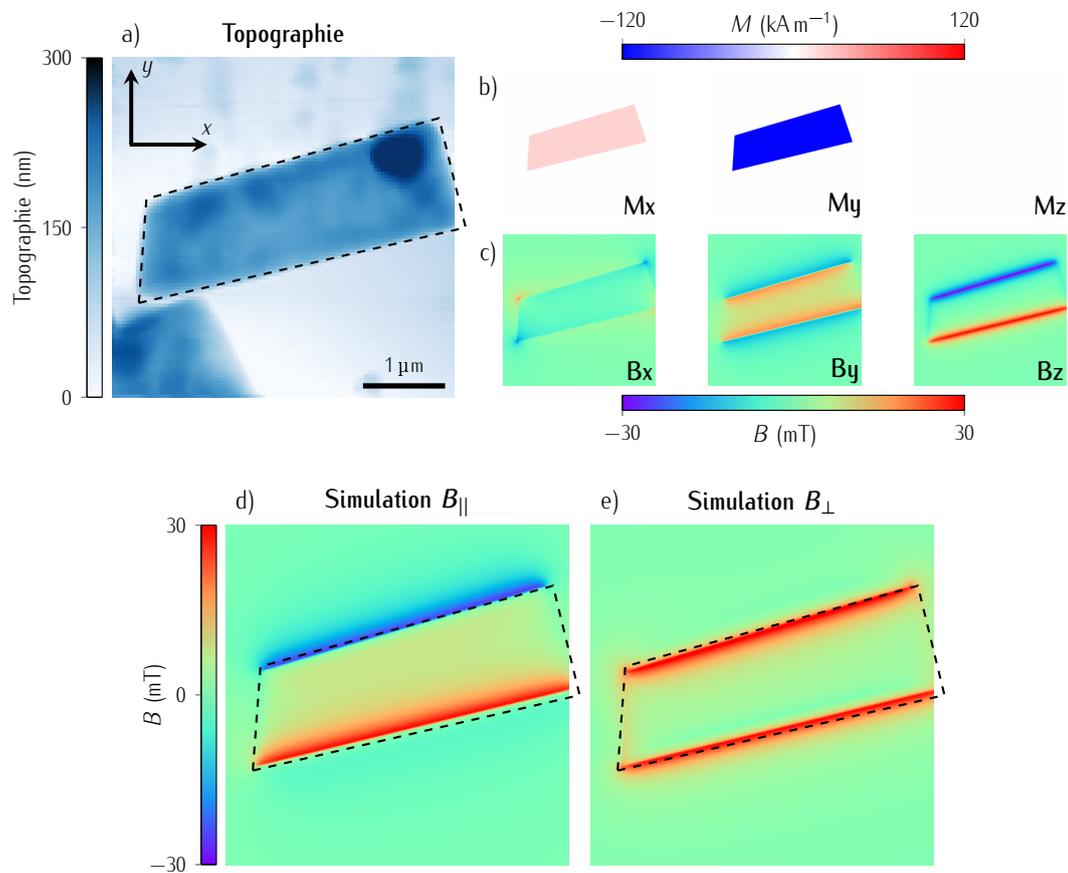


FIGURE 2.6 – (a) Carte de topographie d'un flocon de CrTe_2 . (b) Composantes de l'aimantation fixées dans ma simulation. La forme du flocon est extraite de l'image (a), suivant les lignes pointillées. (c) Composantes du champ calculées à partir de la structure magnétique définie en (b), à une hauteur $d_{\text{NV}} = 80 \text{ nm}$. (d, e) Projection des composantes B_x , B_y et B_z (d) parallèlement et (e) perpendiculairement à l'axe du centre NV. Ces cartes montrent une prévision du champ magnétique que mesurerait le centre NV dans ma pointe en diamant lorsque je scannerai le flocon de CrTe_2 .

magnétique est ensuite calculé dans un plan parallèle à la surface de l'échantillon, à une hauteur $z = d_{\text{NV}}$, comme décrit au § 1.3.2 et dans l'annexe B [Fig. 2.6 (c)]. Pour ma pointe, ayant un centre NV avec une distance de vol $d_{\text{NV}} = 80$ nm, on peut constater sur la figure 2.6 (d, e) que les intensités des champs sont de l'ordre de quelques dizaines de mT au niveau des bords du flocon d'épaisseur ~ 150 nm. En particulier, de telles valeurs de champ magnétique perpendiculaire B_{\perp} mélangent les états de spin et on ne peut donc pas utiliser la méthode d'imagerie quantitative, comme expliqué § 1.3.2. Dans le paragraphe suivant, pour les études sur les flocons de CrTe₂ épais, j'utiliserai donc la magnéto-métrie par extinction de photoluminescence.

Imagerie par extinction de photoluminescence de flocons de 150 nm d'épaisseur

La figure 2.7 montre les cartes de topographie et d'extinction de photoluminescence typiques obtenues par le mode d'imagerie qualitative sur quatre flocons. De manière générale, sur ces cartes de photoluminescence, on peut tout d'abord observer *une baisse de la photoluminescence constante, sur tout le flocon*, due à la nature métallique du CrTe₂. Des canaux de désexcitation supplémentaires non-radiatifs sont ouverts via un transfert de charge entre le centre NV et la surface métallique, ce qui va diminuer la photoluminescence émise par le centre NV [158][159].

On constate de plus *une augmentation de la photoluminescence aux extrémités du flocon*, due aux mêmes raisons que celles expliquées précédemment et illustrées sur la figure 2.8. Le taux de relaxation vers ces canaux de désexcitation est grandement dépendant de la distance NV-échantillon, d_{NV} [160][161]. La pointe en diamant ayant un diamètre à son extrémité de 200 nm, le microscope à force atomique va détecter le bord du flocon bien avant que le centre NV ne soit positionné au dessus. Ainsi, sa boucle d'asservissement va descendre l'échantillon, afin de garder une distance pointe-échantillon d_p constante, et pendant quelques dizaines de nm, le centre NV va donc artificiellement être positionné plus haut, ce qui va augmenter la photoluminescence émise.

Enfin, on peut aussi observer *une forte extinction de la photoluminescence*, ayant pour origine le champ magnétique de fuite produit par le flocon. Ici, la baisse de photoluminescence est localisée aux bords du flocon et au niveau des changements d'épaisseur. Il n'y a pas de présence de structure de spin non colinéaire, on a donc

- [158] BUCHLER et al., Physical Review Letters, (2005)
 [159] TISLER et al., Nano Letters, (2013)
 [160] DREXHAGE, Progress in Optics, (1974)
 [161] BARNES, Journal of Modern Optics, (1998)

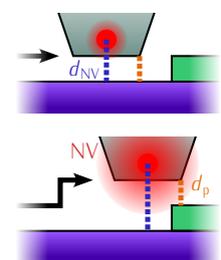


FIGURE 2.8 : d_p reste constante tandis que d_{NV} varie.

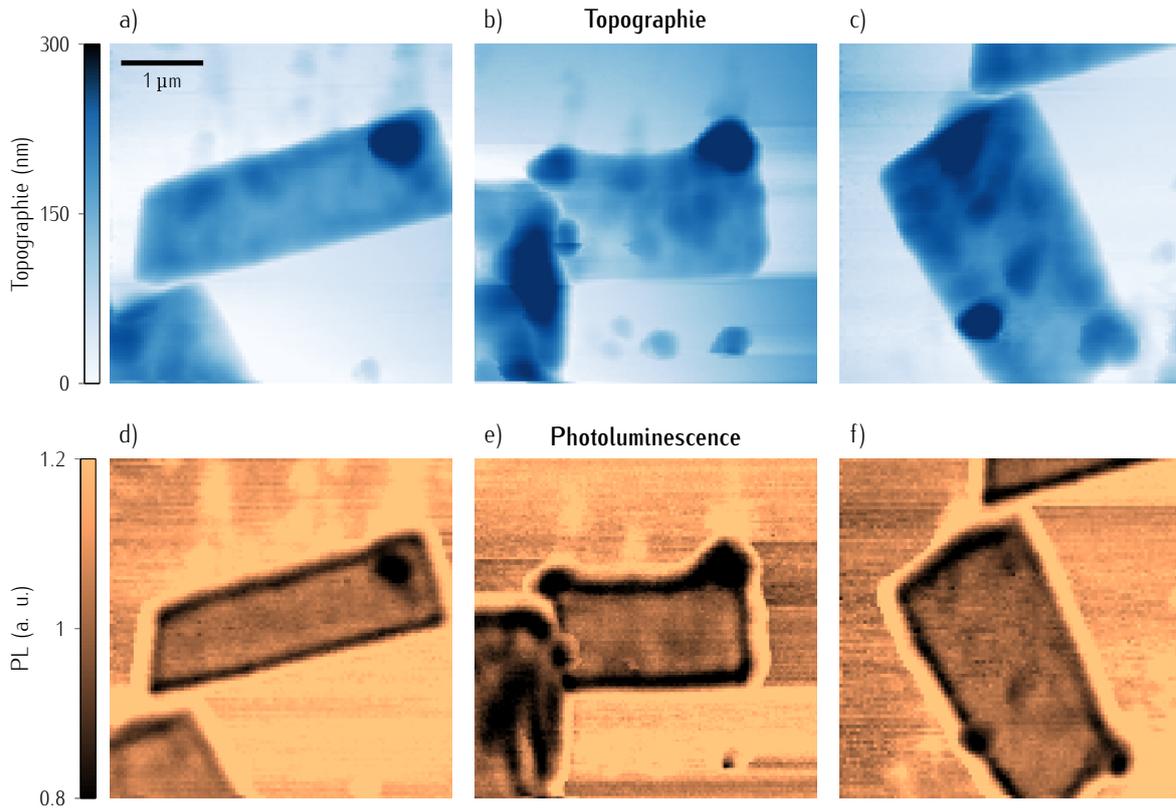


FIGURE 2.7 – (a-c) Cartes de topographie typiques flocons épais de CrTe_2 , d'une épaisseur approchant les 150 nm. (d-f) Cartes d'extinction de photoluminescence correspondantes.

[146] PURBAWATI *et al.*, ACS Applied Materials & Interfaces, (2020)

affaire à des mono-domaines magnétiques de tailles avoisinant $5 \mu\text{m}^2$, ce qui avait déjà été observé [146].

Pour illustrer de manière plus évidente ces trois effets, un profil est extrait de la figure 2.9 (a) et est tracé sur la figure 2.9 (b). L'évolution de l'émission de photoluminescence du centre NV en fonction de sa position montre tout d'abord l'augmentation de photoluminescence due à la topographie du flocon, s'ensuit une chute drastique de la photoluminescence par les effets du champ magnétique de fuite produit par le flocon. Enfin, on constate une émission de photoluminescence plus faible lorsque le centre NV est situé au dessus du flocon que lorsqu'il est situé au dessus du substrat. En prenant en compte toutes ces contributions, il devient impossible d'analyser de manière quantitative l'aimantation du flocon à partir de ces image. D'autant plus que généralement, d'autres processus peuvent aussi influencer sur la photoluminescence émise par le centre NV, tels que la génération de bruits magnétiques par l'excitation thermique de magnons dans les domaines ou parois de domaines magnétiques [1][162].

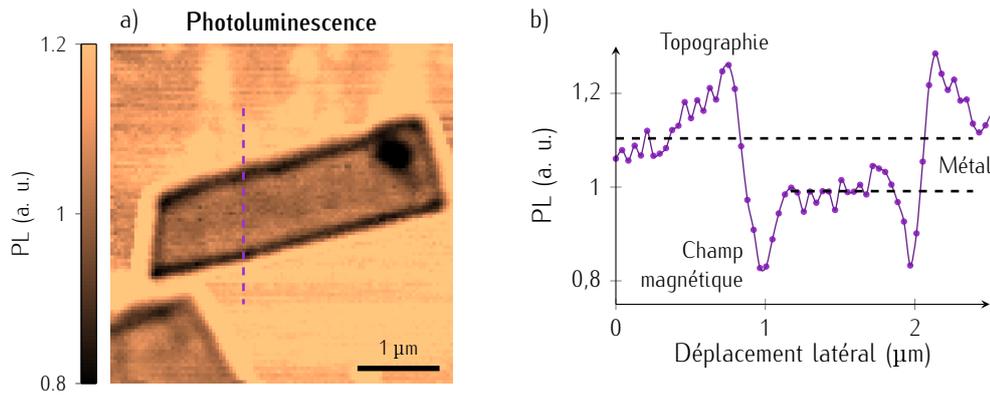


FIGURE 2.9 – (a) Cartes d'extinction de photoluminescence d'un flocon de CrTe_2 . (b) Profil extrait de la carte (a).

Estimation de l'orientation de l'aimantation

Quand bien même ce mode d'imagerie est qualitatif, j'ai expliqué au § 1.3 comment extraire des informations d'une carte d'extinction de photoluminescence, grâce aux simulations de la photodynamique du centre NV. Pour la suite, je ne considérerai que les effets d'extinction de photoluminescence dûs aux champs magnétiques de fuite produits aux bords du flocon.

Je vais maintenant extraire la direction de l'aimantation du flocon représenté sur la figure 2.10 (a), en comparant des cartes de distribution de photoluminescence simulées, avec la carte expérimentale [Fig. 2.10 (b)]. Pour ce faire, j'extrais la forme du flocon à partir de la carte de topographie [Fig. 2.10 (a)], puis je fais varier l'orientation de l'aimantation dans le plan, pour ϕ_M variant de 0 à 360°. La figure 2.10 (c, d) montre deux de ces cartes simulées, pour une aimantation dans le plan ayant un angle $\phi_M = 20$ ou -80° , respectivement. La figure 2.10 (c) représente une direction suivant l'axe suggéré par l'anisotropie de forme. Les moments magnétiques du flocon tendent à s'aligner parallèlement aux bords via l'interaction dipolaire. L'anisotropie de forme va donc favoriser les vortex magnétiques dans des structures carrées ou, dans notre cas, une aimantation suivant le grand axe d'un rectangle [16]. On remarque que la simulation ne correspond pas aux données expérimentales, contrairement à la figure 2.10 (d), calculée à partir d'une direction de l'aimantation perpendiculaire à cet axe.

[16] BRUNO, MRS Proceedings, (1991)

Ce résultat suggère la présence d'une anisotropie cristalline, tendant à aligner les moments magnétique non pas suivant le grand axe du flocon, mais plutôt suivant ses axes cristallographiques. Malheureusement, l'aimantation ne peut pas être estimée

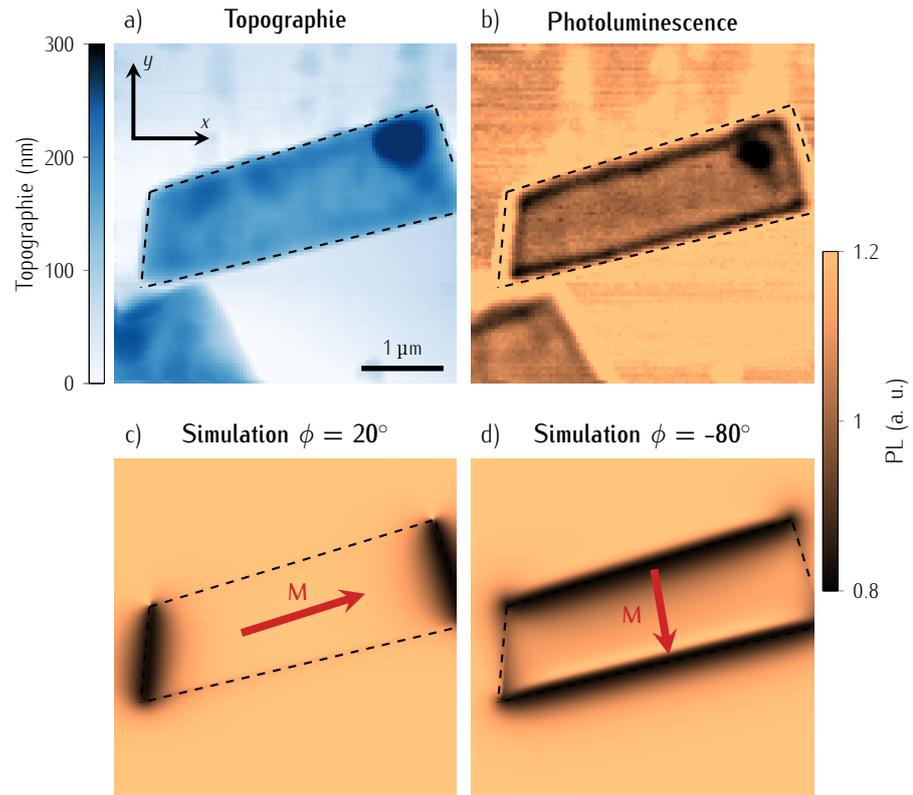


FIGURE 2.10 – (a) Carte de topographie d'un flocon de ~ 150 nm d'épaisseur. (b) Carte d'extinction de photoluminescence correspondante. (c, d) Simulations de la distribution de photoluminescence, considérant une aimantation $M = 120 \text{ kA m}^{-1}$, dans le plan, pour (c) $\phi_M = 20^\circ$ et (d) $\phi_M = -80^\circ$.

via ce mode de mesure. Cette limitation est intrinsèque à l'imagerie par extinction de photoluminescence, il faut donc étudier des flocons plus fins, qui produisent un champ magnétique de fuite plus faible, afin de pouvoir utiliser l'imagerie par résonance magnétique, quantitative.

2.1.4 Imagerie quantitative de flocons fins

J'ai alors étudié des flocons de CrTe_2 plus fins, comme on peut le voir sur la figure 2.11 (a), avec un flocon d'une épaisseur de 35 nm. Le pilier de la pointe en diamant ayant un diamètre de 200 nm, les images de topographie prises par microscopie NV à balayage ne sont pas très précises. L'image de topographie présentée sur la figure 2.11 (a) a été reprise après coup avec une pointe de microscope à force atomique standard, de diamètre d'une dizaine de nm, permettant de révéler notamment une marche de 25 nm d'épaisseur, en haut à gauche du flocon.

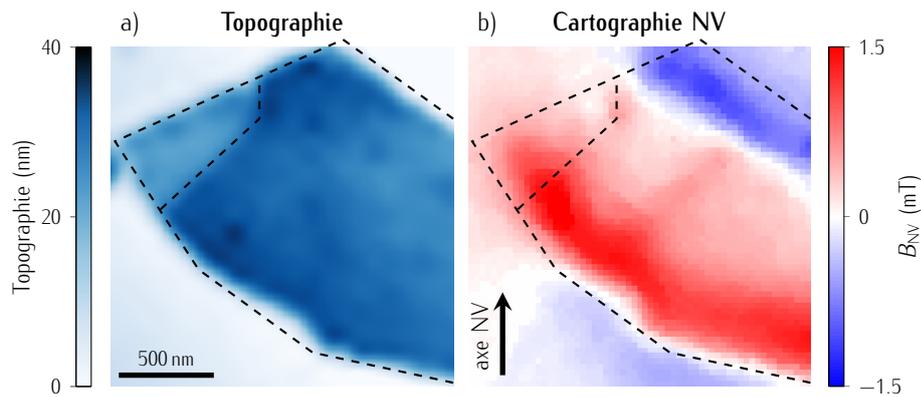


FIGURE 2.11 – (a) Carte de topographie du flocon prise par une pointe AFM standard. La forme du flocon est représentée en pointillés. (b) Champ magnétique de fuite mesuré par microscopie NV à balayage. L'axe du centre NV est représenté par la flèche noire.

La [figure 2.11](#) (b) montre la carte de la composante de champ B_{NV} , mesurée suivant l'axe du centre NV. Un fil de cuivre de $25\ \mu\text{m}$ d'épaisseur a été tendu à proximité pour permettre d'apporter l'excitation RF nécessaire à la mesure du décalage Zeeman. Un champ magnétique de biais supplémentaire de 3 mT est appliqué pour distinguer les composantes positives/négatives de champ magnétique et se placer dans le régime linéaire. Le CrTe₂ étant un matériau ferromagnétique doux avec des champs coercitifs faibles, de l'ordre de quelques mT, ce champ de biais va aussi permettre de saturer les flocons, ce qui va aider dans l'analyse de données. De manière similaire à l'image prise en mode d'imagerie qualitatif [[Fig. 2.7](#) (b)], les sources de champ présents sur la [figure 2.11](#) (b) sont situées aux bords du flocon, avec des intensités de l'ordre de $\pm 1,5\ \text{mT}$ aux deux bords opposés, ce qui correspond de nouveau à un mono-domaine magnétique.

Extraction de l'aimantation M

L'évaluation de l'aimantation peut tout d'abord se faire par la reconstruction de la distribution de l'aimantation, à partir de la carte de champ magnétique de fuite, en utilisant la méthode de propagation inverse [[163](#)], décrite dans l'[annexe B](#). Cet outil se montre robuste dans le cas de matériaux présentant une aimantation normale au plan [[164](#)][[56](#)][[165](#)][[89](#)]. Cependant, dans le cas d'une aimantation dans le plan, cette reconstruction est bien moins efficace [[165](#)]. Je vais donc, par la suite, plutôt baser mon analyse sur les calculs magnétiques.

La première étape est l'estimation de l'orientation de l'aimantation. De manière similaire à ce que j'ai fait au [§ 2.1.3](#), la forme du flocon est extraite de l'image de

[163] CASOLA, VAN DER SAR et YACOBY, Nature Reviews Materials, (2018)

[164] DOVZHENKO et al., Nature Communications, (2018)

[165] BROADWAY et al., Physical Review Applied, (2020)

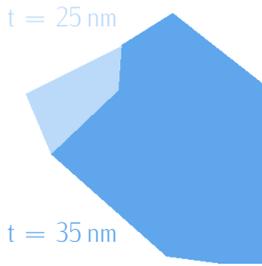


FIGURE 2.12 : Forme du flocon utilisée dans les simulations magnétiques, prenant en compte la marche observée dans la [Fig. 2.11 (a)].

topographie [Fig. 2.11 (a)]. Comme je l'ai évoqué auparavant, une variation d'épaisseur peut induire la production de champ magnétique de fuite, il faut donc prendre en compte la marche de 25 nm. Pour cela, j'ai réalisé deux simulations. L'une en ne considérant que la partie la plus épaisse du flocon, et l'autre en ne considérant que la partie la plus fine [Fig. 2.12]. On considère une aimantation uniforme de même intensité, arbitrairement fixée, et de même direction dans les deux simulations. Le champ magnétique \mathbf{B} est ensuite projeté suivant l'axe du centre NV pour obtenir la composante attendue B_{NV} . J'ai ensuite calculé la distribution de champ total en sommant les distributions des deux simulations. La figure 2.13 (b-d) montre trois simulations pour des orientations d'aimantation différentes. Tout d'abord, la figure 2.13 (b) montre la simulation d'une aimantation normale au plan. Cette distribution de champ ne correspond pas aux données expérimentales [Fig. 2.13 (a)], ce qui confirme le fait que le flocon de CrTe_2 est aimanté dans le plan. Ensuite, j'ai fixé l'aimantation dans le plan et ai simulé une carte pour ϕ_M allant de 0 à 360°, avec un pas de 5°. Chaque simulation a ensuite été comparée à la carte expérimentale [Fig. 2.13 (a)].

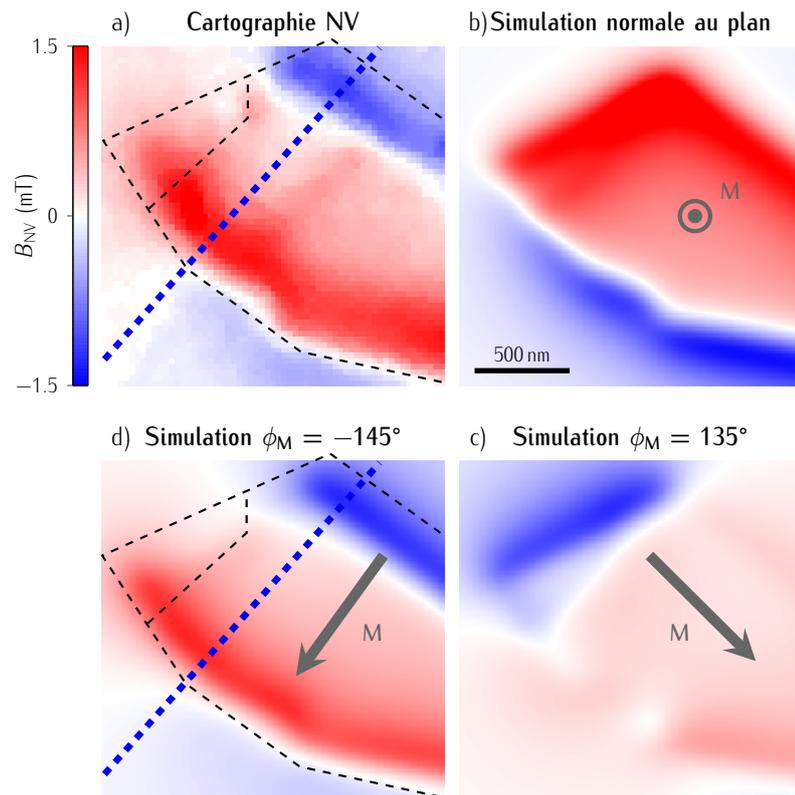


FIGURE 2.13 – (a) Carte de distribution de la composante de champ B_{NV} . (b, c, d) Carte simulée de la distribution de la composante de champ B_{NV} . Les aimantation des cartes sont représentées en grises et sont considérées (b) normale au plan ou dans le plan, formant un angle ϕ_M égal à (c) 135° et (d) -145°.

On peut voir sur la [figure 2.13 \(c\)](#) une orientation suivant l'axe facile, comme suggéré par l'anisotropie de forme. De manière similaire à la [figure 2.7 \(c\)](#), cette simulation ne correspond pas non plus aux données expérimentales. C'est au contraire de nouveau pour une orientation de l'aimantation suivant le petit axe du flocon, avec $\phi_M = -145 \pm 5^\circ$ [[Fig. 2.13 \(d\)](#)], que la simulation correspond à la [figure 2.13 \(a\)](#), suggérant de nouveau la présence d'une anisotropie cristalline non nulle.

Une fois la direction déterminée, c'est au tour de la norme de l'aimantation M d'être estimée. Pour ça, j'ai écrit un code qui simule tout d'abord une carte de champ en fixant $M = 1 \text{ A m}^{-1}$. Ensuite, un même profil est extrait de la carte expérimentale et de la carte simulée. Le profil expérimental est ensuite ajusté en multipliant le profil de la simulation par un facteur Γ , laissé comme paramètre libre, étant donné que le champ magnétique de fuite produit par le flocon est directement proportionnel à la norme de l'aimantation, M . Comme on peut le voir sur la [figure 2.14](#), j'en extrais une norme de l'aimantation $M = 27 \text{ kA m}^{-1}$. Cependant, pour montrer à quel point un petit changement dans les paramètres d'ajustement change drastiquement l'amplitude du champ magnétique calculé, deux autres profils sont tracés pour des normes d'aimantation M fixées à 15 kA m^{-1} en vert et 40 kA m^{-1} en rouge. On peut alors s'attendre à ce que les incertitudes expérimentales impactent la mesure de M . J'ai donc par la suite fait une analyse précise des incertitudes.

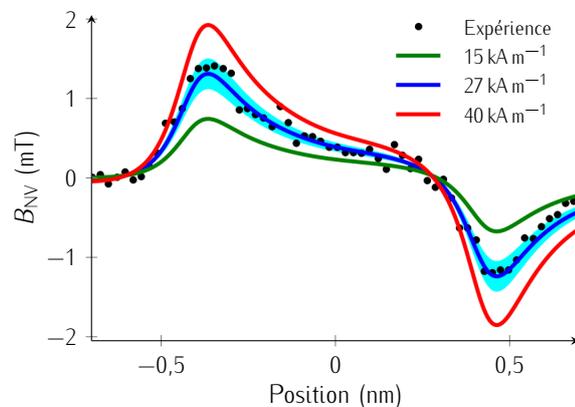


FIGURE 2.14 – Un profil (points noirs) est extrait de la carte expérimentale (ligne pointillée bleue sur la [figure 2.13 \(a\)](#)). Il est ensuite modélisé par un profil (bleu) extrait de la simulation (ligne pointillée bleue sur la [figure 2.13 \(d\)](#)), pour une norme de l'aimantation $M = 27 \text{ kA m}^{-1}$. L'incertitude est signifiée par la surbrillance en bleu. Deux autres profils sont tracés pour $M = 15 \text{ kA m}^{-1}$ (vert) et 40 kA m^{-1} (rouge).

Analyse des incertitudes

[126] GROSS
et al., Nature, (2017)

L'analyse des incertitudes a été faite suivant la procédure décrite dans la référence [126]. Les incertitudes peuvent être la conséquence à la fois de l'ajustement des données en elle-même, mais aussi des paramètres expérimentaux, p_i , tels que d_{NV} , θ_{NV} , ϕ_{NV} , t_{CrTe_2} et ϕ_{M} , tous impliqués dans la simulation magnétique. Par la suite, ces paramètres p_i seront définis tels que $p_i = \bar{p}_i + \sigma_{p_i}$, où \bar{p}_i est la valeur nominale du paramètre p_i et σ_{p_i} son erreur type. Chacun de ces paramètres est évalué indépendamment :

1. La distance centre NV - échantillon, $d_{\text{NV}} = 80(10)$ nm.
2. L'orientation du centre NV, définie par les angles ($\theta_{\text{NV}} = 58(2)^\circ$, $\phi_{\text{NV}} = 103(2)^\circ$).
3. L'épaisseur du flocon, t_{CrTe_2} , mesurée par microscopie à force atomique pour une incertitude de ± 2 nm.
4. La longitude de l'aimantation dans le plan, ϕ_{M} , estimée par la comparaison entre les données expérimentales et les cartes de distribution de champ simulées.

Tout d'abord, j'ai analysé l'incertitude de l'ajustement. Pour ça, le profil expérimental est modélisé, tout en fixant les autres paramètres p_i à leurs valeurs nominales, \bar{p}_i , ce qui donne $M = 26,9(7)$ kA m⁻¹. L'incertitude relative de l'ajustement est donc de $\epsilon_A = 3\%$. On notera que la précision de la mesure du champ magnétique est de l'ordre de 5 μT et sera donc négligée. Pour estimer l'incertitude ϵ_{p_i} résultant des autres paramètres p_i , j'ai tout d'abord modélisé le profil expérimental pour chaque paramètre p_i fixé à $p_i = \bar{p}_i \pm \sigma_{p_i}$, les autres paramètres étant fixés à leurs valeurs nominales \bar{p}_i . Les résultats correspondants à ces ajustements sont notés $M(p_i = \bar{p}_i + \sigma_{p_i})$ et $M(p_i = \bar{p}_i - \sigma_{p_i})$. L'incertitude relative ϵ_{p_i} de chaque paramètre est ensuite calculée telle que

$$\epsilon_{p_i} = \frac{M(\bar{p}_i + \sigma_{p_i}) - M(\bar{p}_i - \sigma_{p_i})}{2M(\bar{p}_i)} \quad (2.20)$$

Cette incertitude relative est calculée pour chaque paramètre p_i . L'incertitude totale ϵ est finalement donnée par

$$\epsilon = \sqrt{\epsilon_A^2 + \sum_i \epsilon_{p_i}^2} \quad (2.21)$$

où chaque erreur est considérée indépendante. Les différentes incertitudes sont résumées dans le [tableau 2.1](#). J'obtiens au final une norme de l'aimantation $M = 27(4)$ kA m⁻¹, ce qui est cinq fois inférieur à l'aimantation mesurée pour le cristal massif [Fig. 2.1 (a)].

p_i	\bar{p}_i	σ_{p_i}	ϵ_{p_i}
θ_{NV}	58°	2°	7%
ϕ_{NV}	103°	2°	2%
d_{NV}	80 nm	10 nm	8%
t_{CrTe_2}	35 nm	2 nm	6%
ϕ_M	145°	5°	5%

TABLE 2.1 – Paramètres de mesure et incertitudes associées

Discussion sur la réduction de l'aimantation dans le flocon

Deux phénomènes peuvent expliquer cette diminution de M par rapport au cas du cristal massif. Tout d'abord, la dégradation du flocon, que j'ai négligée au début de mon étude. Une étude comparative sur des flocons de CrTe₂ exfoliés dans une boîte à gants, sous atmosphère contrôlée d'argon, puis exposé à l'air, a montré que l'oxydation des flocons n'avait lieu qu'en surface, sur une épaisseur de quelques nm [146]. Le signal mesuré par dichroïsme circulaire magnétique de rayon X couplé à de la microscopie de photo-électrons est sensiblement réduit, mais pas supprimé. Cette technique d'imagerie ne sondant que les quelques premiers nm en surface, on peut donc en déduire que l'oxyde ne se forme que sur les premières couches. Il semble alors peu probable que cet effet explique une telle réduction de l'aimantation pour un flocon d'une épaisseur de 35 nm.

Un autre phénomène pouvant expliquer cette réduction de M , est une diminution de la température de Curie, comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre. Cette variation de la température de Curie en fonction de l'épaisseur a déjà été observée pour d'autres matériaux bidimensionnels magnétiques comme par exemple, avec le Cr₂Ge₂Te₆ [18], MnSn [166], Fe₃GeTe₂ [20][21]. Dans le cas du CrTe₂, certaines études tendent vers une stabilité de T_C [146], d'autres vers une diminution [167][168]. Bien qu'encore mal renseignée, cette piste de la diminution de la température de Curie semble la plus probable.

Pour discriminer ces hypothèses, j'ai ensuite étudié un flocon plus fin de CrTe₂. Si on considère que l'oxydation est responsable de la baisse par un facteur 5 de

[146] PURBAWATI et al., ACS Applied Materials & Interfaces, (2020)

[18] GONG

et al., Nature, (2017)

[166] YUAN et al., Chinese Physics Letters, (2020)

[20] FEI et al., Nature Materials, (2018)

[167] ZHANG et al., Nature Communications, (2021)

l'aimantation, alors l'effet devrait supprimer toute aimantation dans un cristal plus fin.

Imagerie d'un flocon de CrTe_2 de 20 nm d'épaisseur

La [figure 2.15](#) (a) est une carte de topographie d'un autre flocon, de 20 nm d'épaisseur. Une analyse similaire à la précédente a été faite à partir de la carte de champ magnétique [[Fig. 2.15](#) (b)]. Cette carte diffère de la [figure 2.11](#) (b), car un champ B_{NV} positif est mesuré sur un bord du flocon, mais il n'y a pas de

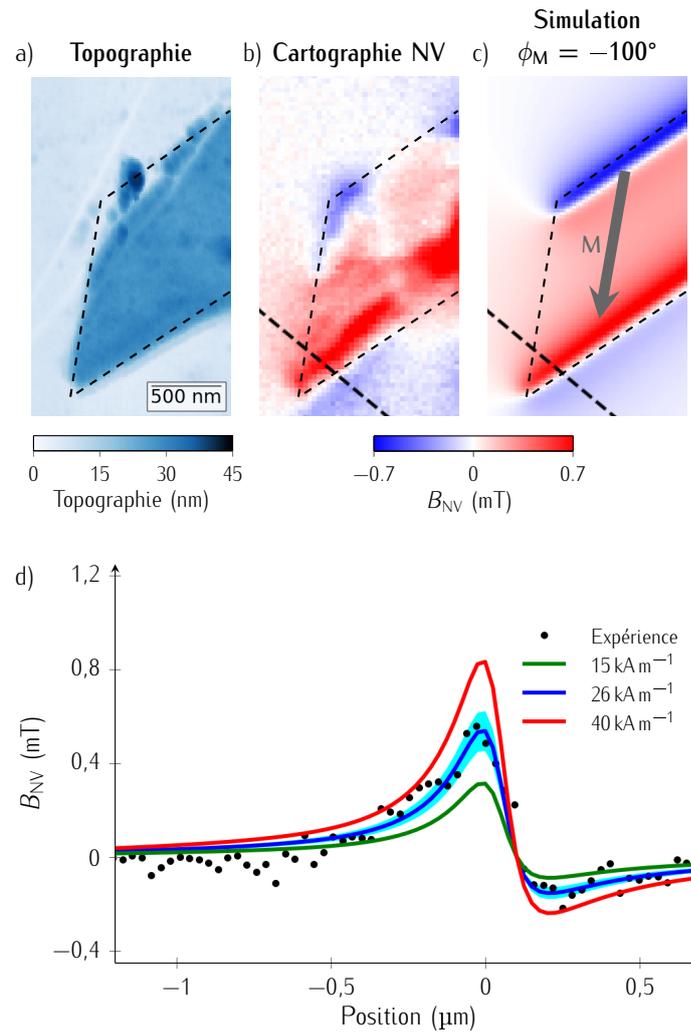


FIGURE 2.15 – (a) Carte de topographie prise par microscopie à force atomique. (b) Image de la distribution de champ B_{NV} correspondante. (c) Simulation de la distribution de champ B_{NV} calculée pour une aimantation dans le plan suivant $\phi_M = -100^\circ$, représentée par la flèche grise. (d) Ajustement des données expérimentales (points noirs) par un profil extrait de la simulation. Les profils sont représentés par les lignes pointillées noires (b, c)

champ négatif sur le bord opposé. Cette observation est attribuée aux dégradations visibles sur le bord supérieur du flocon [Fig. 2.15 (a)]. Ces îlots d'épaisseurs variables sont d'autant plus sensibles au phénomène d'oxydation de par leur taille sub-micrométrique et pourraient présenter des orientations d'aimantation aléatoires, ce qui rend difficile l'analyse de cette zone. Ces dommages sont probablement dus au processus d'exfoliation, qui peut induire de grandes contraintes mécaniques et détériorer les flocons les plus fins. Dans la suite de l'étude, je considère un flocon d'épaisseur homogène, ce qui représente bien la partie inférieure du flocon, qui est bien définie. Le même processus de simulation est effectué pour ce flocon et on peut voir sur la figure 2.15 (c) le résultat pour une aimantation dans le plan, suivant $\phi_M = -100^\circ$, qui reproduit la carte expérimentale. Cette mesure souligne toujours la présence d'une anisotropie cristalline non négligeable, car cette direction n'est pas suivant le grand axe du flocon. La norme du vecteur aimantation est extraite en modélisant un profil expérimental, avec un profil pris de la simulation (lignes pointillées noires sur la figure 2.15 (b, c), respectivement). J'en déduis une aimantation $M = 26(4) \text{ kA m}^{-1}$ [Fig. 2.15 (d)].

Ce résultat est similaire à l'aimantation obtenue pour le flocon de 35 nm d'épaisseur. Il infirme donc l'hypothèse de la dégradation liée à l'oxydation des flocons. La réduction de l'aimantation semble, au contraire, stable pour des variations d'épaisseurs de quelques dizaines de nm, ce qui avait aussi été observé sur des flocons de CrTe₂ exfoliés pour des épaisseurs allant de 60 nm à 20 nm [146]. Une étude plus approfondie de la dépendance de l'aimantation en fonction de l'épaisseur n'a pas pu être menée de par le faible taux de probabilité d'obtenir de fins flocons de CrTe₂, ayant une épaisseur homogène, par exfoliation.

La réduction de l'aimantation est donc probablement due à une réduction de la température de Curie. L'origine de cette diminution peut être liée à deux facteurs. Tout d'abord, la dimensionnalité, c'est-à-dire le nombre de couches d'un flocon, joue un rôle clef dans la valeur de la température de Curie. Comme expliqué en introduction (cf §), tout ordre magnétique d'un système à deux dimensions isotrope est supprimé par les ondes de spins activées thermiquement, pour $T > 0 \text{ K}$. Une anisotropie est donc nécessaire pour ouvrir un gap d'excitation des ondes de spin. La densité d'état de ces ondes de spin aux énergies proches de ce gap dépend grandement de la dimensionnalité du flocon, avec des valeurs réduites pour des couches plus épaisses [16]. À température T fixée, l'excitation thermique des ondes de spin sera donc bien plus importante dans des flocons fins, ce qui induit une température de Curie plus basse. Dans mon cas, les flocons de CrTe₂ sont épais,

[146] PURBAWATI *et al.*, ACS Applied Materials & Interfaces, (2020)

[16] BRUNO, MRS Proceedings, (1991)

avec typiquement plusieurs dizaines de couches, il est donc peu probable que des effets de dimensionnalité aient lieu.

Un second phénomène pouvant expliquer une réduction de la température de Curie est l'apparition de phases cristallines autres que le CrTe_2 . En effet, il a été démontré que des changements structuraux peuvent avoir lieu dans un cristal massif ou des flocons exfoliés de CrTe_2 [148], voir dans d'autres matériaux bidimensionnels magnétiques [56], changeant fondamentalement leurs propriétés magnétiques. Notamment, le Cr_5Te_8 est un ferromagnétique normal au plan ayant une température de Curie avoisinant les 200 K. L'apparition d'une telle phase cristalline, par îlots, dans le flocon de CrTe_2 , causerait une diminution de sa température de Curie effective.

[148] PURBAWATI et al., To be published, (2022)
[56] THIEL et al., Science, (2019)

Afin de tester cette hypothèse, je vais par la suite tenter de protéger la phase cristalline CrTe_2 par une encapsulation des flocons dans du hBN. Il a en effet récemment été proposé que l'encapsulation par hBN de flocons de CrI_3 piègeait le cristal dans sa phase structurelle monoclinique [169]. Cet effet expliquerait la transition de phase entre le cristal massif, romboédral et ferromagnétique et les flocons encapsulés, monocliniques et antiferromagnétiques. L'objet de la prochaine partie sera donc l'encapsulation de flocons de CrTe_2 par du hBN, pouvant mener à une stabilisation de la phase CrTe_2 , au détriment de phases parasites autres, telles que Cr_5Te_8 .

[169] LI et al., Nature Materials, (2019)

2.2 Flocons de CrTe_2 encapsulés

2.2.1 Encapsulation de matériaux bidimensionnels

Un obstacle majeur dans le développement de nouveaux dispositifs basés sur les matériaux bidimensionnels est leur problème de dégradation lié aux interactions avec leur environnement [153][170][171]. Un intense effort de recherche a été mené pour protéger les flocons et ainsi éviter leur dégradation [172]. Une méthode s'est naturellement développée et consiste à encapsuler le flocon d'intérêt entre deux flocons d'un matériau bidimensionnel, chimiquement stable sous conditions ambiantes, tel que le graphène [173] ou le hBN [174]. La protection de flocon de graphène par l'encapsulation dans du hBN a d'ailleurs été l'une des premières étapes dans la création d'hétérostructures de van der Waals [175].

[153] GAO et al., ACS Nano, (2016)
[172] HUANG et al., (2021)

[173] GALASHEV et RAKHMANOVA, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, (2014)

Processus de fabrication d'une hétérostructure de van der Waals

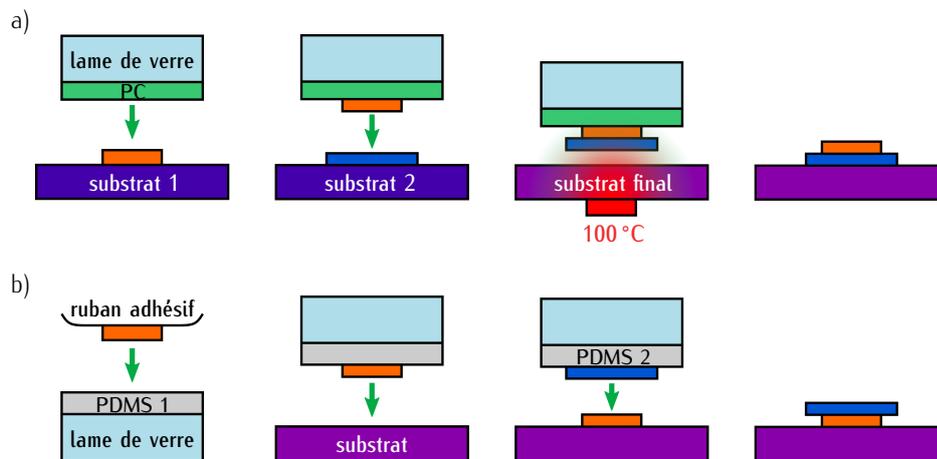


FIGURE 2.16 – Utilisation d'un tampon de (a) PC et de (b) PDMS pour former une hétérostructure de van der Waals. On notera l'inversion de l'ordre des couches de la structure finale entre les deux techniques.

Deux approches sont utilisées, basées sur le même principe : empiler des couches de différents matériaux, les unes après les autres, grâce à un *tampon*. La première approche consiste en l'utilisation d'un tampon de polycarbonate (PC) unique. Il va être utilisé comme représenté sur la figure 2.16 (a) pour former l'hétérostructure de van der Waals directement sur le tampon, en commençant par la couche du dessus. La méthode décrite précédemment au § 2.1.2 est tout d'abord utilisée pour avoir un large choix de flocons de matériaux d'intérêt à disposition, exfoliés sur plusieurs substrats. Le tampon accroche ensuite les différents flocons, un à un, si les forces adhésives/de van der Waals entre le flocon et le tampon sont plus fortes que celles entre le flocon et son substrat. Une fois la structure complétée, le tampon de PC est positionné au dessus du substrat final et chauffé à 100°, pour faire fondre le PC et déposer la structure. Une dernière étape de nettoyage dans un bain de chloroforme permet d'éliminer tout résidu de PC.

La seconde approche utilise, quant à elle, différents tampons de polydiméthylsiloxane (PDMS). Les matériaux d'intérêts sont cette fois ci directement exfoliés sur le tampon de PDMS, il y a donc un tampon pour chaque matériau voulu. L'hétérostructure est ensuite construite directement sur le substrat final, en déposant les couches depuis le tampon de PDMS sur le substrat, en commençant par celle du bas [Fig. 2.16 (b)]. Cette technique ne requiert pas de phase de nettoyage liquide, cependant, on peut s'attendre à des résidus de PDMS entre les différentes couches de l'hétérostructure. Ces deux procédés sont effectués dans une boîte à gant sous

atmosphère contrôlée d'argon ou d'azote et permettent donc d'isoler les couches intermédiaires de l'environnement. Cette technique permet une grande stabilité des échantillons, allant jusqu'à plusieurs mois pour du MoS₂ encapsulé dans du hBN [176]. De plus, ces couches de protections peuvent aussi être utilisées, comme électrodes pour le graphène [177], ou encore comme couche diélectrique de grille pour le hBN [178].

[176] LEE *et al.*, ACS Nano, (2015)

[177] HUANG *et al.*, Advanced Materials, (2012)

[178] LIAO *et al.*, Applied Physics Letters, (2017)

2.2.2 Mesure de l'aimantation d'un flocon de CrTe₂ de 25 nm d'épaisseur encapsulé

Les flocons de CrTe₂ ont été encapsulés dans du hBN par le groupe de *Xavier Marie* et *Cédric Robert* à l'INSA Toulouse. L'échantillon a été préparé en utilisant des tampons de PDMS. Le cristal de CrTe₂ exfolié est le même que celui utilisé lors des mesures décrites au § 2.1. L'hétérostructure de van der Waals se compose d'un flocon de CrTe₂ recouvert par un flocon de hBN. L'épaisseur du flocon de hBN a été mesuré par microscopie à force atomique à 9(1) nm. Une nouvelle pointe en diamant a été utilisée lors de cette étude, avec sa distance d_{NV} de 93 nm et ses angles ont été mesurés à $\theta_{NV} = 121^\circ$ et $\phi_{NV} = 0^\circ$. Une antenne externe intégrée permet d'apporter l'onde radio-fréquence nécessaire au mode d'imagerie par résonance magnétique.

La [figure 2.17](#) (a) est une image par microscopie à force atomique du flocon de CrTe₂ encapsulé. Je considérerai par la suite qu'il a une épaisseur homogène de 25 nm. On peut observer sur la [figure 2.17](#) (b) que contrairement à l'étude précédente, la structure magnétique n'est pas composée que d'un mono-domaine. En effet, les dimensions de ce flocon sont supérieures à celles des flocons obtenus précédemment, de tailles micrométriques. Dans la suite, je me concentre sur le mono-domaine magnétique de gauche, pour en extraire des informations sur l'aimantation.

Mesure de l'aimantation

La direction de l'aimantation est tout d'abord mesurée, avec la [figure 2.17](#) (c), qui montre une simulation considérant un angle $\phi_M = 65^\circ$ correspondant aux données expérimentales [[Fig. 2.17](#) (b)]. La norme de l'aimantation est ensuite mesurée en extrayant les profils représentés par les lignes pointillées sur la [figure 2.17](#) (b, c) et

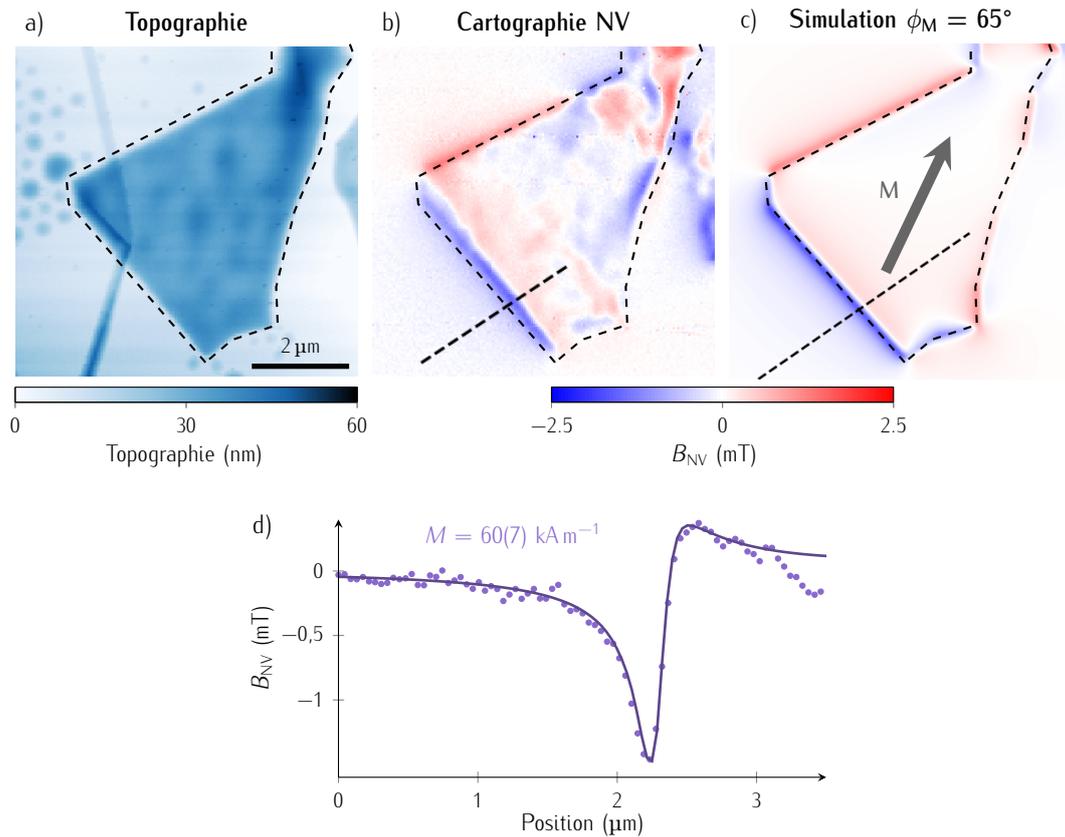


FIGURE 2.17 – (a) Carte de topographie du flocon de CrTe_2 encapsulé dans du hBN. (b) Carte de champ magnétique correspondante. (c) Simulation magnétique, considérant une aimantation dans le plan, suivant $\phi_M = 65^\circ$, représentée par la flèche grise. (d) Ajustement des données expérimentales pour une aimantation de $60(7) \text{ kA m}^{-1}$. Les profils sont représentés par les lignes pointillées noires figures (b) et (c).

la figure 2.17 (d) montre l'ajustement des données expérimentales par la simulation, pour une valeur de $M = 60(7) \text{ kA m}^{-1}$.

L'aimantation est donc deux fois plus grande que celle mesurée pour les flocons non encapsulés. L'épaisseur du flocon étant similaire à celles de l'étude du § 2.1.4, cette variation de M ne peut pas être expliquée par des effets de dimensionnalité. Ce résultat favorise au contraire l'hypothèse d'une stabilisation de la phase cristalline CrTe_2 par l'encapsulation hBN. De récents travaux par *Purbawati et al.* ont montré par exemple, que le recuit d'un cristal et de flocons exfoliés de CrTe_2 dégradait sa structure et sa composition, formant peu à peu des îlots de Cr_5Te_8 , jusqu'à totalement convertir le cristal à des températures excédant les 800 K. Ces dégradations affectent aussi les propriétés magnétiques du cristal, passant d'une aimantation dans le plan, avec une température de Curie autour des 320 K à une aimantation normale au plan et une température de Curie sous les 200 K [Fig. 2.18], caractéristique du Cr_5Te_8 . De plus, le comportement complexe de l'aimantation, particulièrement visible sur la

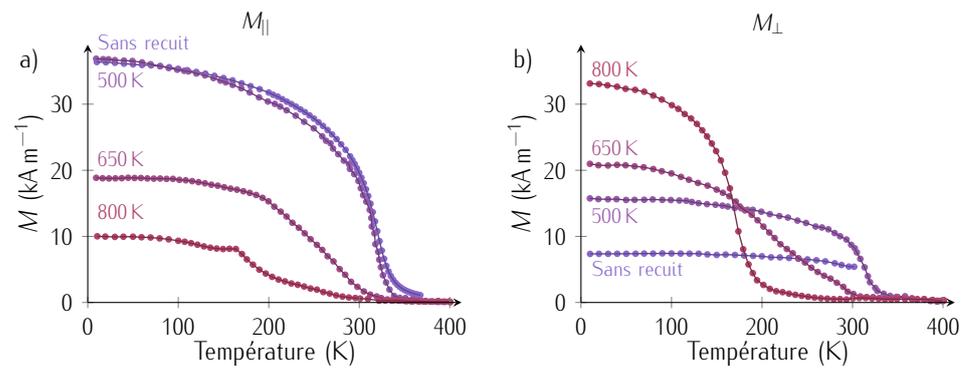


FIGURE 2.18 – Courbes d'aimantation en fonction de la température mesurées par SQUID, sous un champ magnétique externe appliqué de 0,5 T, (a) dans le plan et (b) normal au plan, pour un cristal massif de CrTe_2 recuit sous 500, 650 et 800 K et sans recuit. Les données ont été extraites de la référence [148].

figure 2.18 (a), composé de plusieurs marches, suggère la coexistence de nombreuses phases cristallines ayant des températures de Curie variées. Ainsi, l'encapsulation des flocons de CrTe_2 par du hBN permettent de mitiger ce phénomène, favorisant la structure cristalline CrTe_2 et limitant donc l'apparition de phases cristallines parasites pouvant dégrader les propriétés magnétiques du CrTe_2 .

2.2.3 Comportement en température

Afin d'estimer la température de Curie de flocons de CrTe_2 encapsulés, j'ai installé un module de Peltier de 1,3 W. Son installation a posé plusieurs problèmes. Tout d'abord, les fils électriques de 2 mm de diamètre permettant d'alimenter le module Peltier était trop épais, ce qui entraînait une instabilité des scanners du microscope à force atomique. J'ai donc du les remplacer par des fils plus fins, d'un diamètre de 0,5 mm. De plus, il a fallu être très vigilant concernant la condensation de l'air ambiant, lors des refroidissements de l'échantillon. Une formation de gouttelettes d'eau peut être dangereuse à la fois pour les flocons de CrTe_2 , mais aussi pour la pointe en diamant et pour les scanners. Une fois le module Peltier installé, un thermomètre CX1050-SDHT-1.4LQT m'a permis de calibrer sa température en fonction de la puissance appliquée. De la laque d'argent a aussi été utilisée pour améliorer l'échange thermique entre le module Peltier et l'échantillon.

La figure 2.19 (a-c) montre trois cartes de distribution de la composante de champ B_{NV} mesurés à des températures de 287(1) K, 295(1) K et 303(1) K respectivement. On remarque tout d'abord un changement dans la structure magnétique du flocon

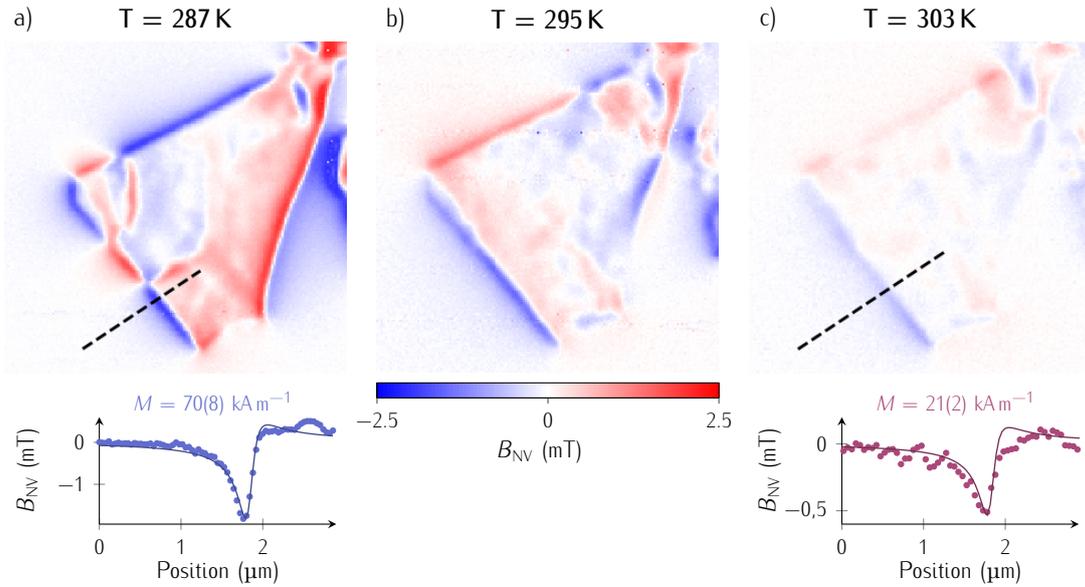


FIGURE 2.19 – (a) Cartographie NV à $T = 287$ K et mesure de l'aimantation $M = 70(8)$ kA m⁻¹. (b) Cartographie NV à $T = 295$ K. (c) Cartographie NV à $T = 303$ K et mesure de l'aimantation $M = 21(2)$ kA m⁻¹.

entre les différentes température. C'est un phénomène que j'ai rencontré sur d'autres flocons de dimension similaire, avec une variation de la structure magnétique au cours du temps et des variations de température. On observe aussi une variation de l'intensité du champ magnétique B_{NV} , d'un facteur trois entre la carte enregistrée à 287(1) K et celle enregistrée à 303(1) K, dû au rapprochement de la température de Curie. Les valeurs des aimantations extraites de chaque carte sont regroupées dans le [tableau 2.2](#) et sur la [figure 2.20](#).

La [figure 2.20](#) permet de comparer la courbe d'aimantation du cristal massif de CrTe₂ mesurée au § 2.1.1, à celle du flocon de 25 nm d'épaisseur. Je ne peux pas tirer d'informations quantitative avec ces trois points, mais on peut voir qualitativement que la T_C semble décalée d'une trentaine de K pour le flocon de CrTe₂, avec une valeur avoisinant les 300 K.

T (K)	M (kA m ⁻¹)
287 ± 1	71 ± 8
295 ± 1	60 ± 7
303 ± 1	21 ± 2

TABLE 2.2 – Aimantation M en fonction de la température T

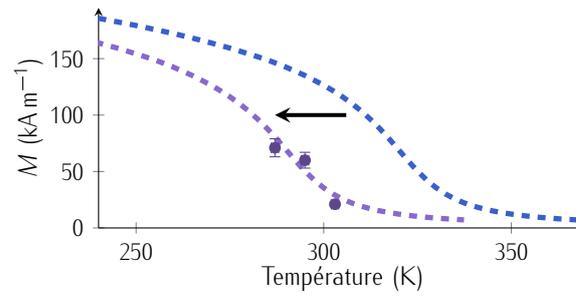


FIGURE 2.20 – En bleu, la courbe de l'aimantation en fonction de la température mesurée par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) au § 2.1.1 pour le cristal massif de CrTe_2 . Les trois points violets sont les aimantations mesurées de $71(8) \text{ kA m}^{-1}$, $60(7) \text{ kA m}^{-1}$ et $21(2) \text{ kA m}^{-1}$ pour respectivement $287(1) \text{ K}$, $295(1) \text{ K}$ et $303(1) \text{ K}$, pour le flocon de 25 nm d'épaisseur. La courbe bleue a été décalée de 30 K en comparaison (courbe violette).

Pour résumer, j'ai utilisé la microscopie NV à balayage pour étudier des flocons de CrTe_2 obtenus par exfoliation mécanique, d'une épaisseur variant de ~ 150 à 20 nm . J'ai démontré que ces flocons sont ferromagnétiques à température ambiante, avec une aimantation dans le plan, fixée par une anisotropie magnéto-cristalline. J'ai pu mettre en évidence que ces flocons sont chimiquement stables et ne s'oxydent pas au contact de l'air, sur une échelle de quelques heures. En comparant l'aimantation de flocons simples, $M = 27 \text{ kA m}^{-1}$, avec celle de flocons encapsulés par du hBN, $M = 60 \text{ kA m}^{-1}$, j'ai pu observer ce qui semble être une stabilisation de la phase cristalline CrTe_2 par l'encapsulation. Ces résultats font du CrTe_2 un système unique dans la famille des aimants de van der Waals, car c'est l'unique matériau à présenter une aimantation dans le plan, une température de Curie au dessus de 300 K , ainsi qu'une stabilité sous condition ambiantes. Ces propriétés offrent de nombreuses opportunités, que ce soit pour l'étude des transitions de phases dans un modèle XY à deux dimensions [33], ou dans le développement de nouveaux dispositifs spintroniques basé sur les aimants de van der Waals [137][138].

[33] KOSTERLITZ et THOULESS, *Journal of Physics C : Solid State Physics*, (1973)

[137] SIERRA et al., *Nature Nanotechnology*, (2021)

[138] HUI, SHUANGCHEN et YU-JIA, *Advanced Materials*, (2019)

Cependant, l'exfoliation mécanique est un procédé lourd, limité par une taille de flocons de l'ordre de quelques μm^2 , qui ne convient pas à une application à grande échelle. Au contraire, l'épitaxie par jet moléculaire (ou MBE, pour "*Molecular Beam Epitaxy*") est une technique de croissance permettant d'obtenir des films fins, de quelques nm d'épaisseur, couvrant l'entièreté d'un substrat, d'une taille pouvant aller jusqu'à plusieurs cm^2 . Elle permet, après un ajustement des paramètres de croissance, la fabrication de films fins et d'hétérostructures de manière robuste. Elle est largement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs et est une technique fondamentale dans le développement des nanotechnologies, de par la grande qualité

des cristaux obtenus [179]. Dans la dernière partie de ce chapitre, je vais présenter des travaux très préliminaires portant sur l'étude de films fins de Fe_5GeTe_2 obtenus par croissance MBE.

[179] MCCRAY, Nature Nanotechnology, (2007)

2.3 Etude de films fins de Fe_5GeTe_2 lithographiés

Un bâti de MBE consiste en une chambre sous ultra-vide, poussé à 10^{-10} mbar, connectée à des sources de matériaux ultra-purs (typiquement 99.999%). Ces sources sont chauffées jusqu'à sublimation et le gaz ainsi obtenu va se déposer sur le substrat, permettant une croissance couche par couche. La composition de la structure voulue est contrôlée en fonction des éléments évaporés et son épaisseur et la qualité cristalline sont mesurées directement *in-situ* par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante. Récemment, plusieurs matériaux bidimensionnels magnétiques ont été obtenus par croissance MBE, ce qui a permis d'étudier le comportement magnétique de fines couches de MnSe_2 [19], CrI_3 [180], CrCl_3 [142] et Fe_xGeTe_2 ($x = 3, 4, 5$) [40][42][147].

[19] O'HARA et al., Nano Letters, (2018)

[180] LI et al., Science Bulletin, (2020)

[142] BEDOYA-PINTO et al., Science, (2021)

La figure 2.21 (a) montre la structure cristalline du Fe_3GeTe_2 , qui consiste en une couche de fer-germanium intercalée entre deux couches de tellures. Ce matériau se distingue des autres aimants de van der Waals, tout d'abord par sa stabilité chimique, son oxydation étant lente et de surface [155], ainsi que sa forte anisotropie normale au plan, ce qui est une propriété clef pour des dispositifs tels que pour la mémoire MRAM ("Magnétique Random Access Memory"), afin d'avoir un stockage d'informations stable dans le temps. Sa température de Curie élevée, de 220 K dans le cas du cristal massif [20][21] et de 130 K pour une mono-couche [20][21], surpasse celle d'une grande partie d'autres matériaux bidimensionnels magnétiques, elle reste cependant bien en dessous de la température ambiante.

[40] LIU et al., npj 2D Materials and Applications, (2017)

[42] WANG et al., ACS Nano, (2020)

[147] RIBEIRO et al., npj 2D Materials and Applications, (2022)

[155] KIM et al., Nanotechnology, (2019)

Comme expliqué précédemment, le théorème de Mermin-Wagner stipule qu'à toute température T finie, l'ordre magnétique dans un système à deux dimensions isotrope est supprimé par les magnons excités thermiquement [15]. Une anisotropie magnétique est nécessaire pour stabiliser un ordre magnétique à une température

[20] FEI et al., Nature Materials, (2018)

[21] DENG et al., Nature, (2018)

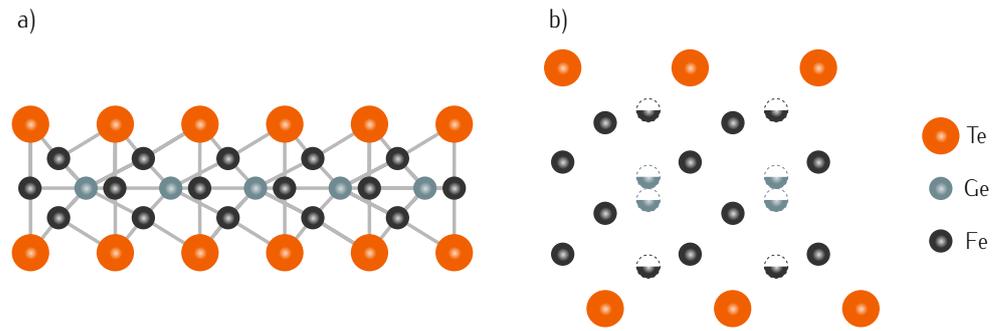


FIGURE 2.21 – (a) Structure cristalline d'une mono-couche de Fe_3GeTe_2 . (b) Structure cristalline d'une mono-couche de Fe_5GeTe_2 , proposé dans la référence [183]. Les sites Ge et Fe(1) représentés par des demi-éléments ont une probabilité d'occupation de 50%.

de Curie $T_C > 0$. Il a été démontré que dans le cas 2D que la température de Curie est représentée par l'équation

$$T_C \sim \frac{J}{\ln\left(\frac{\pi^2 J}{K}\right)}, \quad (2.22)$$

[181] BANDER et MILLS, Phys. Rev. B, (1988)

avec K la constante d'anisotropie magnétique et J l'interaction d'échange [181]. Cependant, dans un cristal de van der Waals magnétique, l'interaction d'échange est bien plus faible que dans le cas d'un cristal tri-dimensionnel, d'une part car les atomes voisins sont confinés dans un plan à deux dimensions et d'autre part, car le couplage magnétique entre les différentes couches est très faible. Il en résulte des températures de Curie bien plus faible dans les aimants de van der Waals que dans les aimants tri-dimensionnels classiques. Une idée prometteuse pour rehausser la température de Curie des aimants de van der Waals consiste à combiner le caractère lamellaire d'un cristal de van der Waals à la forte interaction d'échange fournie par un réseau cristallin tri-dimensionnel. Les couches de ces nouveaux matériaux de van der Waals ne sont donc plus d'épaisseur mono-atomique, mais composées de plusieurs strates d'atomes magnétiques, ce qui se traduit par une d'interaction d'échange renforcée et donc une température de Curie plus élevée [182].

[182] SEO et al., Science Advances, (2020)

Les alliages à base de Fe_3GeTe_2 en sont un très bon exemple. On peut voir sur la figure 2.21 (b) la structure atomique d'une mono-couche de Fe_5GeTe_2 , bien plus épaisse que la mono-couche de Fe_3GeTe_2 , de par ses nombreuses strates de fer et de germanium. Il est bon de noter que la structure cristalline du Fe_5GeTe_2 est complexe, notamment de par la présence de sites Fe(1) et Ge ayant une probabilité d'occupation $\frac{1}{2}$, représenté par des demi-cercles sur la figure 2.21 (b). Cette figure a été adaptée d'un modèle proposé par May et al. [183], d'après des mesures

de cristallographie aux rayons X et de microscope électronique en transmission à balayage. Cet alliage présente une température de Curie particulièrement élevée, de 320 K pour le cristal massif [183][184][185] et de 300 K pour une mono-couche [183], ce qui en fait, avec le $CrTe_2$, les matériaux bidimensionnels magnétiques ayant la plus haute T_C reportée jusqu'alors.

[183] MAY *et al.*, ACS Nano, (2019)

[184] MAY, BRIDGES *et McGuire*, Physical Review Materials, (2019)

[185] ALAHMED *et al.*, 2D Materials, (2021)

2.3.1 *Le Fe_5GeTe_2 comme matériau prometteur à haute température de Curie*

Croissance par MBE de films fins de Fe_5GeTe_2

Très récemment, des films fins de Fe_5GeTe_2 de quelques nm d'épaisseur ont pu être obtenus par croissance MBE, par *Ribeiro et al.* [147]. Cette étude montre que le film a un comportement magnétique proche de celui du cristal massif, avec une T_C proche de la température ambiante. L'utilisation du microscope NV à balayage permet une étude dans l'espace réel du magnétisme de ces films fins, qui n'a pour l'instant toujours pas été réalisée. Les résultats que je présente ici sont des travaux très préliminaires, en collaboration avec *Matthieu Jamet, Frédéric Bonell et Céline Vergnaud* de SPINTEC, sur des films fins de Fe_5GeTe_2 similaires à ceux de la référence [147].

[147] RIBEIRO *et al.*, npj 2D Materials and Applications, (2022)

Cartographie NV de films fins epitaxiés

Le premier échantillon est composé d'un film de 12 nm de Fe_5GeTe_2 , déposé sur un substrat de Al_2O_3 . Pour éviter toute oxydation au contact de l'air, une couche protectrice supplémentaire de 3 nm d'aluminium est déposée en surface. Les détails de fabrication et de caractérisation du cristal peuvent être consultés dans la référence [147]. La [figure 2.22](#) (a) est une image par microscopie à force atomique de la surface de l'échantillon. On distingue des grains d'une taille de l'ordre de quelques dizaines de nm^2 . La distribution de champ magnétique observée sur la [figure 2.22](#) (b, c) peut soit résulter de ces irrégularités de la topographie, soit être due à des domaines magnétiques, d'une taille typique d'une centaine de nm^2 .

Pour pousser l'étude plus loin et tenter d'extraire des informations quantitatives sur l'aimantation de ces films, je vais procéder de manière similaire à ce que j'avais fait pour les flocons de $CrTe_2$, c'est-à-dire mesurer la distribution de champ magnétique

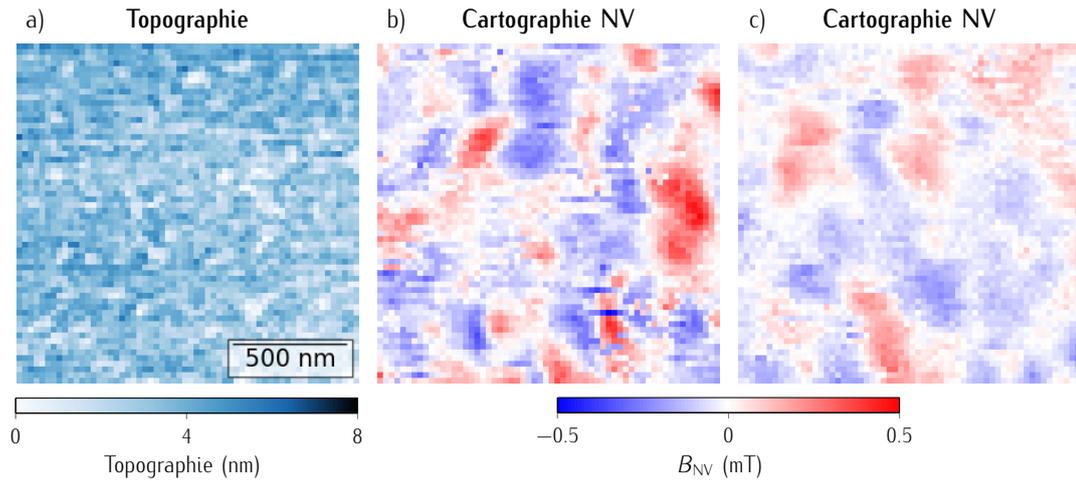


FIGURE 2.22 – (a) Topographie d'un film fin de Fe₅GeTe₂ prise par AFM. (b-c) Cartographie de la composante du champ magnétique de fuite B_{NV} , pour deux zones différentes de l'échantillon.

de fuite produite au niveau d'une marche. Des structures rectangulaires ont ainsi été fabriquées par *Céline Vergnaud*, par lithographie à faisceau d'électrons.

2.3.2 Rectangles lithographiés de $2 \times 4 \mu\text{m}^2$

J'ai tout d'abord porté mon attention sur un rectangle de $2 \times 4 \mu\text{m}^2$. La [figure 2.23](#) (a) montre l'image de topographie typique d'une structure, prise par microscopie à force atomique. On peut observer sur la [figure 2.23](#) (b), représentant la carte de distribution de champ B_{NV} , des domaines magnétiques similaires à ce qui avait été observé sur la [figure 2.22](#) (b, c), d'une taille typique d'une centaine de nm^2 .

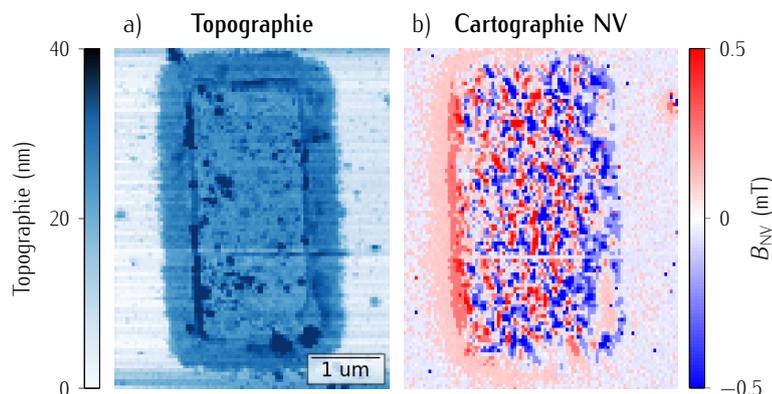


FIGURE 2.23 – (a) Carte de topographie d'une structure rectangulaire de dimension $2 \times 4 \mu\text{m}^2$. (b) Distribution de champ B_{NV} correspondante.

Mesure de l'aimantation à saturation

Afin de mesurer l'aimantation à saturation de ces structures, je vais devoir appliquer un champ magnétique de biais tout le long de la mesure. Jusqu'alors, comme expliqué au § 1.2.3, j'ai utilisé des pointes en diamant standard, fabriquées à partir de diamants massifs d'orientation (001). Un inconvénient de ces pointes est qu'il peut s'avérer complexe d'aligner un champ magnétique de biais de plusieurs dizaines de mT suivant l'orientation du centre NV. Je me suis alors dirigé vers un autre type de pointes développées par Qnami, ayant une orientation du centre NV orthogonale à la surface de l'échantillon. Il est ainsi bien plus simple d'appliquer un champ de biais sans induire de composante de champ perpendiculaire à l'axe du centre NV. De plus, il a été démontré que les techniques de reconstruction de l'aimantation, décrites en annexe B et que je vais utiliser par la suite, sont bien plus efficaces pour des mesures de la composante de champ B_z [165].

[165] BROADWAY
et al., Physical Review
Applied, (2020)

La figure 2.24 (a, b) montre deux mesures consécutives, pour des champs de biais appliqués suivant l'axe c de 18 et 30 mT respectivement, en positionnant un aimant

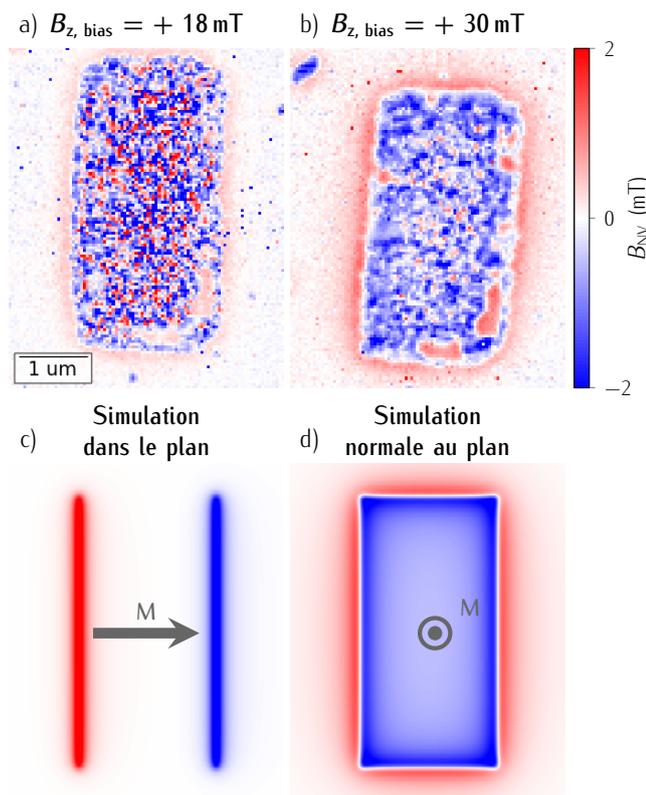


FIGURE 2.24 – (a-b) Distribution de la composante B_{NV} sous un champ magnétique de biais (a) $B_z = 18$ mT et (b) $B_z = 30$ mT. (c-d) Simulations en considérant une aimantation (c) dans le plan suivant x et (d) normale au plan.

permanent sous l'échantillon. On peut voir un net effet de saturation en comparant ces deux images. Les domaines rouges se réduisent petit à petit, l'aimantation s'alignant suivant la direction imposée par le champ magnétique externe appliqué.

[147] RIBEIRO *et al.*, npj 2D Materials and Applications, (2022)

Les simulations représentée sur la figure 2.24 (c-d) permettent de conclure à une direction de l'aimantation normale au plan, ce qui est en contradiction avec la littérature, qui reporte une aimantation dans le plan [147]. L'anisotropie du matériau étant faible, le champ magnétique de biais appliqué doit être suffisant pour aligner l'aimantation suivant sa direction. Je vais donc considérer par la suite cette direction de l'aimantation, pour calculer sa norme, M . La méthode de propagation inverse, évoquée au § 2.1.4 et introduite dans l'annexe B, est alors toute indiquée pour reconstruire l'aimantation à partir de la carte de champ B_{NV} [Fig. 2.24 (b)]. La reconstruction de l'aimantation représentée sur la figure 2.25 (a) nous montre une distribution homogène de l'aimantation. J'ai ensuite estimé l'aimantation à saturation statistiquement, comme montré sur la figure 2.25 (b), en ne considérant que les pixels correspondants à la structure rectangulaire. On constate une large distribution de l'aimantation, piquée à $-68(2) \text{ kA m}^{-1}$. Ce résultat est en adéquation avec une mesure effectuée par SQUID, en appliquant un champ de biais normal au plan, dans un cristal massif de Fe_5GeTe_2 [186].

[186] SCHMITT *et al.*, ArXiv e-prints, (2022)

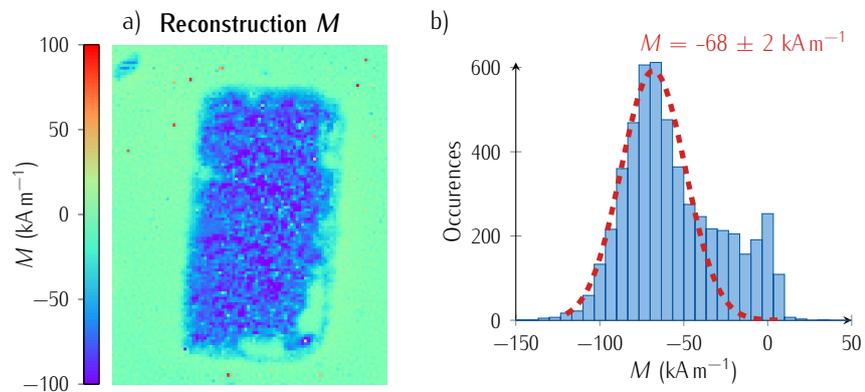


FIGURE 2.25 – (a) Reconstruction de l'aimantation par la méthode de propagation inverse. (b) Distribution des valeurs de l'aimantation pour chaque pixel en ne considérant que ceux à l'intérieur de la structure. J'en déduis une aimantation de $68(2) \text{ kA m}^{-1}$

2.3.3 Mesures en température

Dans l'optique d'estimer la température de Curie de ces structures de Fe_5GeTe_2 , j'ai aussi mené une étude en température sur cet échantillon. Contrairement à celle

menée précédemment sur les flocons de CrTe_2 au § 2.2.3, je n'ai pas besoin de refroidir l'échantillon pour cette étude. J'ai donc préféré opter pour un chauffage via un thermocouple, permettant un meilleur contrôle de la température, ainsi qu'une plus grande gamme de températures.

J'ai tout d'abord enregistré des cartes de distribution de champ magnétique B_{NV} sur la structure rectangulaire, à température ambiante et à 318 K. On observe sur la figure 2.26 (a, b) une diminution visible de la composante de champ magnétique B_{NV} , de 40%. Cette chute de B_{NV} est due à la réduction de l'aimantation, la température de Curie du Fe_5GeTe_2 étant d'environ 320 K [147].

[147] RIBEIRO et al., npj 2D Materials and Applications, (2022)

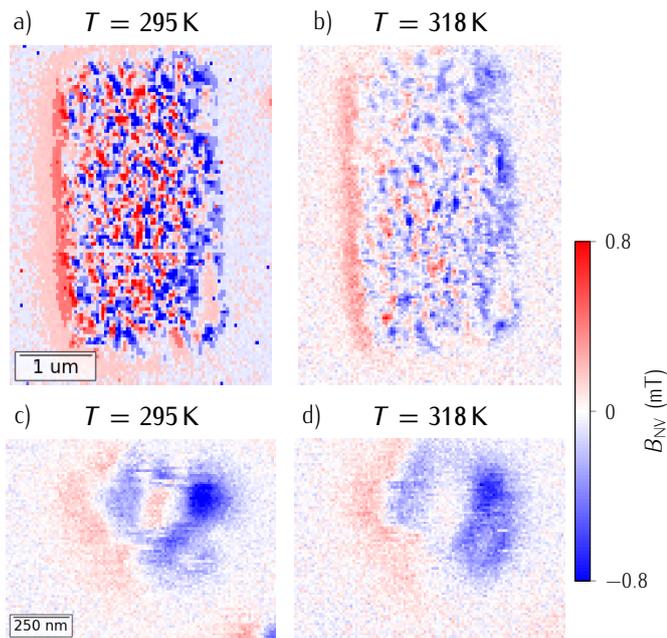


FIGURE 2.26 – (a-b) Distribution B_{NV} dans une structure rectangulaire pour une température de 295 K et 318 K respectivement. (c-d) Distribution B_{NV} dans une structure carré pour une température de 295 K et 318 K respectivement.

J'ai ensuite réitéré l'expérience sur des structures de dimensions bien plus petites, des carrés de $500 \times 500 \text{ nm}^2$. On voit sur la figure 2.26 (c, d) les cartes de champ B_{NV} correspondantes. On constate alors que les intensités de champ magnétique sont identiques malgré la hausse de température, signe d'une stabilité de l'aimantation. Ce phénomène peut être expliqué par une augmentation de la température de Curie du Fe_5GeTe_2 par un effet de confinement, dû à la réduction des dimensions de la structure. Ce phénomène a aussi été observé dans le cas de cristaux de Fe_3GeTe_2 lithographiés en micro-structures, démontrant tout d'abord un accroissement de la température de Curie de 220 K à plus de 300 K, ainsi que la stabilisation de vortex magnétiques dans des structures carrées et rectangulaires à haute température [187].

Dans cette partie, j'ai étudié des films fins de Fe_5GeTe_2 de 12 nm d'épaisseur par microscopie NV à balayage et ai mesuré leur aimantation à $M = 68(2) \text{ kA m}^{-1}$. J'ai ensuite pu mettre en évidence une augmentation de la température de Curie de ce matériau par des effets de confinement, dans une structure de taille micrométrique. Afin de pousser l'étude plus loin, des mesures peuvent tout d'abord être prises à des températures plus élevées, ce qui permettrait d'estimer l'augmentation de la température de Curie. Un second point intéressant pourrait être d'étudier ce matériau en conservant son aimantation dans le plan.

Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté les travaux que j'ai effectué concernant l'imagerie de matériaux bidimensionnels magnétiques par microscopie NV à balayage. J'ai notamment montré comment l'imagerie par extinction de photoluminescence et l'imagerie par résonance magnétique permettent d'extraire des informations concernant l'aimantation de matériaux magnétiques. La comparaison des données expérimentales avec des simulations magnétiques permet en effet d'en déduire la direction de l'aimantation \mathbf{M} , ainsi que sa norme, M . J'ai tout d'abord utilisé ces techniques pour l'étude de flocons de CrTe_2 , où j'ai montré qu'un ordre ferromagnétique était conservé à température ambiante pour des épaisseurs allant jusqu'à 20 nm. J'ai aussi pu mettre en évidence l'apparente stabilité de ces flocons au contact de l'air, sur une échelle de temps de plusieurs heures. Enfin, j'ai observé ce qui semble être une stabilisation de la phase cristalline CrTe_2 par l'encapsulation des flocons dans du hBN. Pour finir, j'ai présenté les travaux préliminaires sur des films fins de Fe_5GeTe_2 , qui présentent l'avantage d'être obtenus par croissance épitaxiale par jet moléculaire. Contrairement à l'exfoliation mécanique, cette méthode peut être appliquée pour la création de dispositifs spintroniques à grande échelle. J'ai d'ailleurs pu constater une augmentation de la température de Curie du Fe_5GeTe_2 dans des structures carrées d'une taille de l'ordre du μm^2 .

Ces résultats démontrent l'importance des microscopes à sonde locale dans l'étude de ces nouveaux matériaux bidimensionnels magnétiques, et plus particulièrement de la microscopie NV à balayage, qui permet une étude quantitative, en conditions ambiantes, combinant une grande sensibilité magnétique et une résolution de l'ordre de la dizaine de nm. La spintronique à deux dimensions se développant rapidement, l'étude quantitative de structures magnétiques exotiques dans ces aimants de van

der Waals permettrait d'assister le développement futur de nouveaux dispositifs spintroniques, basés sur les hétérostructures de van der Waals. Cependant, ces méthodes de mesures sont intrinsèquement limitées par leur nature tri-dimensionnelle et ne permet pas une mesure *in-situ*, dans ces nouveaux dispositifs. La découverte d'un capteur similaire au centre NV dans matériau bidimensionnel permettrait son intégration directement dans l'hétérostructure. L'identification, la caractérisation et les applications d'un tel capteur bidimensionnel sera l'étude des chapitres 3 et 4.

DÉFAUTS DE SPIN OPTIQUEMENT ACTIFS DANS UN CRISTAL MASSIF DE hBN

3.1. Identification du centre V_B^- dans des cristaux massifs de hBN mono-isotopiques	97
3.1.1 Problématique de l'identification de la structure d'un défaut ponctuel	97
3.1.2 Création de défauts dans un cristal de hBN mono-isotopique par irradiation de neutrons	99
3.1.3 Analyse de la structure hyperfine	103
3.2. Dynamique de spin des centres V_B^- dans hBN	109
3.2.1 Effet de la température sur le spectre de résonance magnétique	110
3.2.2 Contrôle cohérent de l'état de spin d'un ensemble de centres V_B^-	112
3.2.3 Temps de relaxation longitudinal T_1	115
3.2.4 temps de cohérence transverse T_2^* et T_2^{echo}	119
3.2.5 Relaxation croisée avec des impuretés paramagnétiques $S = 1/2$	124
3.3. Etude détaillée des signaux de résonance magnétique associés au centre V_B^- dans hBN	127
3.3.1 Une structure complexe de niveaux électroniques	127
3.3.2 Détection de la résonance magnétique de spin de l'état triplet du niveau excité	128
3.3.3 Processus d'absorption à n photons	131

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que le centre NV est un capteur de champ magnétique robuste. Il peut de plus être utilisé pour la mesure de plusieurs autres grandeurs physiques, telles que la température [188][103], les champs électriques [104][87] ou la pression [189]. Ce capteur polyvalent, aux performances exceptionnelles, a trouvé de nombreuses applications dans des domaines de recherche variés, allant de la physique de la matière condensée, à la biologie [190] et à la géologie [191]. Un effort de recherche voué au développement de nouveaux protocoles de mesure plus performants est d'ailleurs toujours d'actualité [162][192][193].

Cependant, pour certaines applications, les performances des capteurs à base de centres NV sont limitées par la nature tridimensionnelle de son cristal hôte. C'est notamment le cas pour les dispositifs d'imagerie magnétique basés sur un ensemble de centres NV dans du diamant massif (cf § 1.2.1). Une première limitation réside dans l'impossibilité de produire des couches de diamant atomiquement fines, qui pourraient être déposées de manière flexible sur un matériau d'intérêt, ou être intégrées dans une hétérostructure. De plus, lorsqu'ils sont placés proches de la surface du diamant, les centres NV subissent une conversion de leur état de charge vers la forme neutre NV^0 , via un transfert de charge avec des impuretés de surface [90]. Cet effet limite la distance minimale entre le capteur et l'échantillon d'intérêt. Enfin, le cristal massif de diamant n'étant pas flexible, il n'épouse pas la surface, parfois rugueuse, de l'échantillon d'intérêt. Il en résulte systématiquement une certaine distance, entre les centres NV et l'échantillon, laquelle limite la sensibilité du capteur.

Pour pallier ces limitations, une attention particulière est actuellement accordée aux défauts ponctuels dans les matériaux de van der Waals, lesquels peuvent être exfoliés jusqu'à la limite de la mono-couche atomique. Un défaut de spin hébergé dans un tel matériau permettrait de réaliser un capteur bidimensionnel, assurant une proximité atomique avec l'échantillon d'intérêt [Fig. 3.1]. De plus, le transfert de ce capteur bidimensionnel flexible sur un échantillon serait simple à réaliser et il pourrait être intégré dans une hétérostructure de van der Waals, ce qui permettrait par exemple de sonder *in-situ* la physique des aimants bidimensionnels.

Le nitrure de bore hexagonal (hBN) est actuellement le matériau de van der Waals le plus prometteur pour réaliser un capteur quantique bidimensionnel. Ce matériau est exfolié de manière routinière jusqu'à la mono-couche et démontre une stabilité

- [188] PLAKHOTNIK et al., Nano Letters, (2014)
 [103] DOHERTY et al., Phys. Rev. B, (2014)
 [104] DOLDE et al., Nature Physics, (2011)
 [87] QIU et al., ArXiv e-prints, (2022)
 [189] DOHERTY et al., Physical Review Letters, (2014)
 [190] SCHIRHAGL et al., Annual Review of Physical Chemistry, (2014)
 [191] GLENN et al., Geochemistry, Geophysics, Geosystems, (2017)
 [162] FINCO et al., Nature Communications, (2021)
 [192] WELTER et al., ArXiv e-prints, (2022)
 [193] HUXTER et al., Nature Communications, (2022)
 [90] RONDIN et al., Physical Review B, (2010)

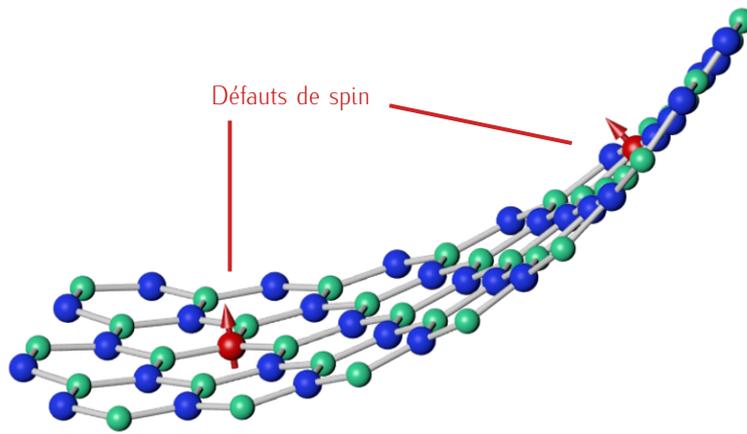


FIGURE 3.1 – Schématisation d'un capteur quantique bidimensionnel flexible, basé sur la présence de défauts de spin dans une mono-couche d'un matériau de van der Waals.

chimique exceptionnelle, ce qui en fait un élément clef des hétérostructures de van der Waals [8]. De plus, tout comme le diamant, sa large bande interdite (~ 6 eV) lui permet d'être un matériau idéal pour héberger des défauts optiquement actifs. Depuis 2016, de nombreuses sources de photons uniques, stables et à température ambiante, ont été réalisées dans le hBN, mettant en évidence une zoologie très variée de défauts ponctuels [194][195][196][197][198]. Cependant, l'observation des propriétés de spin liées à ces défauts est restée pendant plusieurs années un ingrédient manquant pour le développement de capteurs quantiques. En 2020, les premières détections optiques de la résonance magnétique ont été réalisées pour deux types de défauts différents. Le premier, uniquement détectable sur des ensembles, a été assigné à la lacune de bore négativement chargée (V_B^-) [58]. Le deuxième, détectable jusqu'à l'échelle individuelle, est probablement lié à des impuretés de carbone [199][200][201].

Dans les deux prochains chapitres, je vais me concentrer sur l'étude des propriétés du centre V_B^- dans hBN [Fig. 3.2 (a)], qui a été observé pour la première fois par *Gottscholl et al.* [58]. Sous illumination optique par un laser vert, le centre V_B^- émet une photoluminescence stable, dans le proche infrarouge. Son spectre d'émission de photoluminescence est caractérisé par une émission large, centrée autour de 850 nm [Fig. 3.2 (b)]. De plus, le centre V_B^- présente des propriétés magnéto-optiques très similaires à celles du centre NV du diamant, avec un niveau fondamental qui est un triplet de spin, dont les fréquences de résonance magnétique peuvent être détectées optiquement [Fig. 3.2 (c)]. Le spectre de résonance magnétique observé par *Gottscholl et al.* en champ nul est montré sur la figure 3.2 (d). Quelques différences peuvent être notées par rapport au spectre enregistré pour le centre

[8] GEIM et GRIGORIEVA, *Nature*, (2013)

[194] MARTÍNEZ et al., *Phys. Rev. B*, (2016)

[195] TRAN et al., *Nature Nanotechnology*, (2016)

[196] SHOTAN et al., *ACS Photonics*, (2016)

[197] TRAN et al., *ACS Nano*, (2016)

[198] EXARHOS et al., *ACS Nano*, (2017)

[58] GOTTSCHOLL et al., *Nature Materials*, (2020)

[199] MENDELSON et al., *Nature Materials*, (2021)

[200] CHEJANOVSKY et al., *Nature Materials*, (2021)

[201] STERN et al., *Nature Communications*, (2022)

NV du diamant. Tout d'abord, la composante de clivage axial D est supérieure à celle du centre NV et vaut $D \sim 3,48$ GHz. On observe aussi une composante de clivage transverse importante $E \sim 50$ MHz, levant la dégénérescence des raies f_- et f_+ en champ nul. A l'application d'un champ magnétique perpendiculaire au plan formé par le hBN, c'est-à-dire suivant l'axe c du cristal, les deux raies f_{\pm} se séparent de façon symétrique. Ces résultats mettent en évidence un comportement magnéto-optique similaire à celui du centre NV du diamant, les raies f_- et f_+ correspondant aux transitions $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_S = \pm 1\rangle$. Leur séparation symétrique signifie par ailleurs que le champ appliqué suivant l'axe c n'induit pas de composante de champ perpendiculaire à son axe de quantification, comme expliqué au § 1.1.3, et que donc cet axe de quantification est suivant ce même axe c .

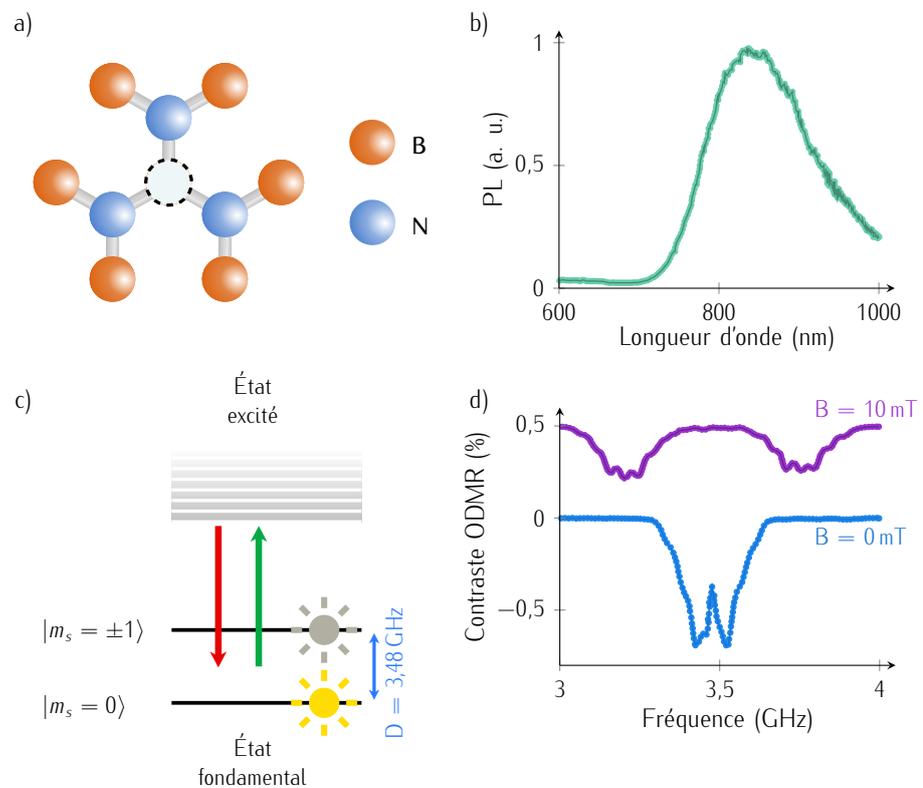


FIGURE 3.2 – (a) Structure cristalline de la lacune de bore, avec en orange les atomes de bore et en bleu les atomes d'azote. (b) Spectre d'émission de photoluminescence centré à 850 nm, sous excitation par un laser vert à 532 nm. (c) Schéma simplifié de la structure fine de l'état fondamental du défaut. La flèche continue verte et rouge représentent respectivement l'excitation du laser vert et de la relaxation par émission d'un photon rouge. (d) Spectre de résonance magnétique sans (bleu) et avec (violet) l'application d'un champ magnétique externe, suivant l'axe c . Les données des figures (b) et (d) sont extraites de la référence [58].

Ce chapitre est dédié à l'étude détaillée des propriétés du centre V_B^- dans hBN. Dans une première partie, je vais montrer comment identifier de façon non-ambigüe sa structure microscopique par l'analyse de sa structure hyperfine, dans des échantillons de hBN mono-isotopiques (§ 3.1). Dans une deuxième partie, je vais étudier les propriétés de cohérence du centre V_B^- . Je vais démontrer, grâce à des mesures expérimentales appuyées par des simulations numériques, que le temps de cohérence T_2 est principalement limité par les fluctuations du bain de spin nucléaire (§ 3.2). Dans une troisième partie, je vais réaliser une étude de spectroscopie par résonance magnétique détaillée, qui me permettra d'identifier le signal de résonance magnétique du niveau excité du centre V_B^- , mais aussi des processus d'absorption multi-photons dans le niveau fondamental (§ 3.3).

3.1 *Identification du centre V_B^- dans des cristaux massifs de hBN mono-isotopiques*

3.1.1 *Problématique de l'identification de la structure d'un défaut ponctuel*

L'identification de la structure atomique d'un défaut ponctuel dans un cristal est une entreprise complexe, de par la grande diversité de configurations de défauts possibles. On peut séparer ces défauts en deux grandes familles, les intrinsèques et les extrinsèques. La première catégorie correspond aux défauts impliquant des lacunes, des interstitiels et des anti-sites. Une lacune est un atome manquant dans le réseau cristallin, un défaut interstitiel correspond à un atome positionné hors des sites du réseau cristallin, et un défaut anti-site correspond à un atome d'un des éléments composant le cristal situé au niveau d'un site normalement occupé par un autre élément. Ces trois types de défauts ne représentent cependant que les blocs fondamentaux, un défaut ponctuel intrinsèque pouvant être composé d'une combinaison des trois. Un défaut extrinsèque, quant à lui, est lié à la présence d'un atome étranger dans le réseau cristallin. Ce défaut peut être soit substitutionnel, c'est-à-dire qu'il remplace un des atomes du cristal, soit interstitiel. Le cas le plus connu et utilisé de défaut extrinsèque est le dopage d'éléments donneurs ou accepteurs dans un matériau semi-conducteur.

Plusieurs outils ont été développés afin d'assister l'identification de défauts ponctuels. Les outils théoriques, tels que la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT, de l'anglais "Density Functional Theory") permettent d'estimer, par des calculs numériques *ab-initio*, les propriétés du défaut telles que son énergie de formation, son spectre d'émission de photoluminescence ou encore les transitions d'état de charge [202]. Cet outil puissant permet de réduire le nombre de structures atomiques possibles, en comparant les résultats numériques avec les observations expérimentales. Cette technique a récemment été appliquée pour l'identification de défauts ponctuels dans le hBN [203][204][205][206][207].

Du côté des outils expérimentaux, des informations clés peuvent être tirées tout d'abord des spectres d'émissions de photoluminescence. Dans le cas de l'identification du défaut de spin observé par *Gottscholl et al.* [58], il a été constaté que la nature de l'élément implanté pour créer le défaut n'avait pas d'incidence sur les spectres de photoluminescence observés. Comme on peut le voir sur la [figure 3.3](#) (a), que ce soit pour une implantation par des ions de gallium, de lithium ou par une irradiation de neutrons, le spectre d'émission de photoluminescence reste inchangé. Ce résultat suggère que ce défaut est intrinsèque et n'est pas lié à une espèce externe au cristal de hBN.

- [202] FREYSOLDT *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, (2014)
- [203] WESTON *et al.*, *Phys. Rev. B*, (2018)
- [204] ABDI *et al.*, *ACS Photonics*, (2018)
- [205] IVÁDY *et al.*, *npj Computational Materials*, (2020)
- [206] AUBURGER *et GALI*, *Phys. Rev. B*, (2021)
- [207] YIFENG, SU *et YING*, *ArXiv e-prints*, (2022)
- [58] GOTTSCHOLL *et al.*, *Nature Materials*, (2020)

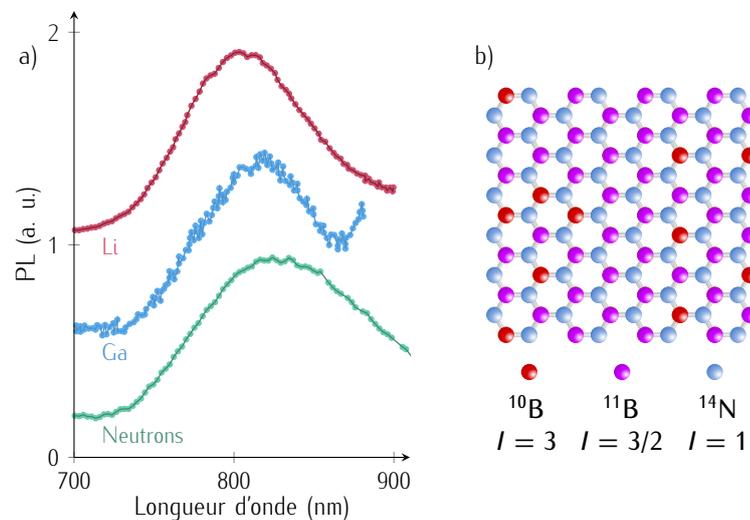


FIGURE 3.3 – (a) Spectres d'émission de photoluminescence enregistrés pour un cristal de hBN implantés par des ions lithium, gallium ou irradié par des neutrons. Ces différentes méthodes d'implantation seront discutées au § 4.1.1. Les données sont extraites de la référence [58]. (b) Représentation des différents spins nucléaires de la structure cristalline du hBN naturel.

De plus, l'analyse de la structure hyperfine du défaut de spin, qui résulte de ses interactions avec les spins nucléaires situés sur les sites voisins du réseau cristallin, permet aussi d'obtenir des renseignements quant à sa structure atomique [58][200]. Cependant, contrairement au diamant, chaque site du hBN est occupé par un spin nucléaire, comme représenté sur la figure 3.3 (b). Dans sa forme naturelle, le hBN est composé à 80% de ^{11}B ayant un spin nucléaire $I = 3/2$, à 20% de ^{10}B avec $I = 3$ et pour l'azote, le ^{14}N a une abondance naturelle de 99.6% et un spin nucléaire $I = 1$. L'interprétation d'une structure hyperfine dans un tel bain de spins nucléaires devient alors complexe, de par les nombreuses interactions entre le spin électronique central et la grande variété de spins nucléaires situés sur les sites voisins. Pour pallier ce problème, je vais par la suite utiliser des cristaux de hBN mono-isotopique en ^{10}B et ^{11}B , afin d'identifier de manière non-ambiguë le défaut de spin produisant une photoluminescence dans le proche infra-rouge, en analysant sa structure hyperfine.

[58] GOTTSCHELL
et al., Nature
Materials, (2020)

[200] CHEJANOVSKY
et al., Nature
Materials, (2021)

3.1.2 *Création de défauts dans un cristal de hBN mono-isotopique par irradiation de neutrons*

Les cristaux de hBN mono-isotopiques que j'ai étudiés ont été réalisés par cristallogenèse [208], dans le groupe de *James H. Edgar* à l'Université de l'État du Kansas.

[208] OISHI, Crystal Growth
Technology, (2003)

Croissance d'un cristal de hBN mono-isotopique

La croissance consiste à dissoudre dans un solvant, ici composé de nickel et de chrome, les éléments nécessaires à la formation du cristal. Le solvant, ainsi qu'un précurseur mono-isotopique de ^{10}B ou de ^{11}B , ultra-purs à 99,22% et 99,41% respectivement, sont placés dans un creuset et portés à haute température. Les atomes d'azote nécessaires à la formation de hBN sont apportés par un flux continu de di-azote gazeux. En refroidissant la mixture, les cristaux de hBN sont précipités en surface du Ni-Cr métallique. Les cristaux de hBN sont finalement extraits de la surface métallique par une dernière étape d'exfoliation grâce à un ruban adhésif à dégagement thermique. Ce procédé permet d'obtenir des cristaux mono-isotopiques d'une taille millimétrique et d'une grande qualité cristalline [209].

Irradiation par neutrons

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées afin de produire des défauts ponctuels dans un cristal (cf § 4.1.1). L'une de ces techniques consiste à irradier un cristal de hBN par des neutrons thermiques. Ce procédé permet de produire des défauts ponctuels par deux processus bien distincts. D'une part, l'impact entre les neutrons et le cristal peut déloger des atomes de la matrice du hBN, créant ainsi des lacunes [Fig. 3.4 (a)]. D'autre part, les neutrons peuvent aussi être absorbés par le noyau d'un élément, ce qui provoque une transmutation nucléaire. Ce dernier procédé va énormément dépendre des éléments présents dans le cristal irradié.

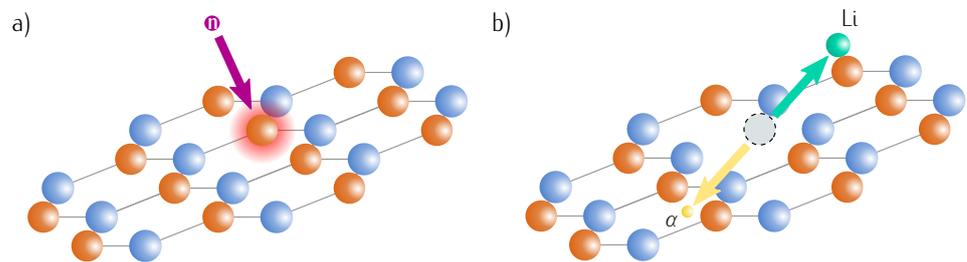


FIGURE 3.4 – (a) Un atome de ¹⁰B absorbe un neutron. (b) La fission du ¹⁰B laisse une lacune.

[210] CATALDO et IGLESIAS-GROTH, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, (2017)

Dans le cas du hBN, le ¹⁰B a l'une des sections efficaces d'absorption des neutrons parmi les plus élevées du tableau périodique des éléments, $\sigma_n = 3890$ barn [210]. En comparaison, les sections efficaces d'absorption des neutrons du ¹⁴N et ¹¹B sont bien plus faibles, 1,8 et 0.005 barn, respectivement. L'irradiation par neutrons du cristal mono-isotopique de h¹⁰BN va donc vraisemblablement produire des défauts ponctuels via la réaction de transmutation



schématisée sur la figure 3.4 (b). La transmutation nucléaire d'un atome de ¹⁰B va éjecter un atome de ⁷Li et une particule α dans deux directions opposées, par conservation du moment cinétique. Il en résulte une lacune de bore. Ces particules éjectées peuvent cependant endommager le cristal en impactant d'autres atomes sur leur passage ou créer des défauts interstitiels dans le cristal [210][211].

[211] Li et al., Chemistry of Materials, (2021)

Dans le cas du cristal mono-isotopique de h¹¹BN, la section efficace d'absorption de neutrons du ¹¹B étant bien plus faible, les défauts ponctuels seront principalement générés par les collisions induites par le bombardement neutronique sur le cristal.

Pour compenser cette différence d'efficacité de création de défauts entre les cristaux de $h^{10}\text{BN}$ et $h^{11}\text{BN}$, les doses d'implantation ont été respectivement de $2,6 \times 10^{16}$ n.cm^{-2} pour $h^{10}\text{BN}$ et $2,6 \times 10^{17}$ n.cm^{-2} pour $h^{11}\text{BN}$. L'irradiation des cristaux a été réalisée au Nuclear Reactor Laboratory de l'Université de l'État de l'Ohio.

Caractérisation par spectroscopie Raman

L'enrichissement isotopique des cristaux est tout d'abord vérifié par spectroscopie Raman. Ces mesures ont été effectuées par *Thierry Michel* sur la plateforme technologique IR-RAMAN de l'université de Montpellier. La spectroscopie Raman rend compte des vibrations entre les atomes d'un cristal, que ce soit dans le plan ou hors du plan. Ces vibrations font apparaître des niveaux d'énergie vibrationnels. Lorsqu'un laser de référence est envoyé sur un matériau, les photons incidents peuvent être absorbés par le cristal, l'excitant dans un niveau vibrationnel. La diffusion Raman se produit lorsque le matériau excité re-émet un photon à une fréquence légèrement différente de celle du photon incident. Cette différence de fréquence est appelée décalage Raman [212]. La masse d'un atome de ^{10}B est différente de celle d'un atome de ^{11}B , ce qui se répercute sur la masse du cristal et donc sur ses niveaux vibrationnels.

[212] STENGER et al., 2D Materials, (2017)

La figure 3.5 montre les spectres Raman mesurés pour les cristaux de $h^{10}\text{BN}$ et $h^{11}\text{BN}$ autour du mode de phonon E_{2g} , qui correspond à une vibration des atomes de bore et d'azote dans le plan [213]. Le décalage entre le pic du $h^{11}\text{BN}$ à 1358 cm^{-1} et celui du $h^{10}\text{BN}$ à 1394 cm^{-1} est lié à la différence de masse entre ces deux isotopes [214][215]. Notons que la largeur à mi-hauteur de ces pics E_{2g} ($\sim 4,5 \text{ cm}^{-1}$) atteste de la bonne qualité cristalline des cristaux mono-isotopiques irradiés. Cette largeur de raie est en effet inversement proportionnelle au temps

[213] Cuscó et al., Physical Review B, (2016)

[214] Vuong et al., Nature Materials, (2018)

[215] Cuscó et al., Physical Review B, (2018)

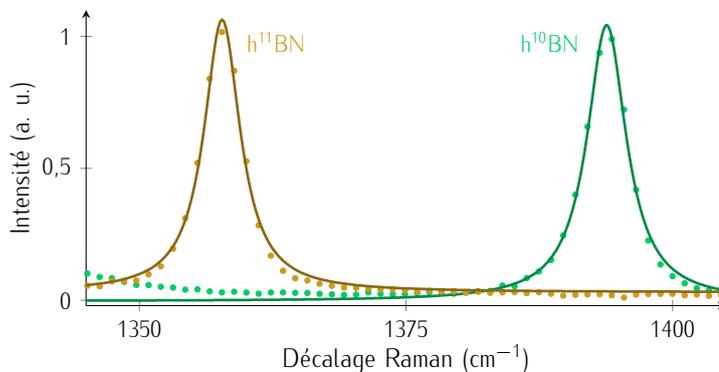


FIGURE 3.5 – Décalage Raman de la raie E_{2g} de cristaux de $h^{11}\text{BN}$ et $h^{10}\text{BN}$.

de vie de l'état excité. Une mauvaise qualité cristalline induira donc un désordre structural et une diminution du temps de vie. De précédentes études ont cependant observées une largeur à mi-hauteur autour de 3 cm^{-1} pour des cristaux similaires non-irradiés [214][215], ce qui suggère une dégradation du cristal induite par le processus d'irradiation.

[214] Vuong *et al.*, Nature Materials, (2018)

[215] Cuscó *et al.*, Physical Review B, (2018)

Propriétés optiques

Les propriétés optiques des échantillons de hBN mono-isotopiques ont tout d'abord été étudiées grâce à un microscope optique confocal à balayage à température ambiante. Il est composé d'un objectif de microscope à grande ouverture numérique ($\text{NA} = 0,95$), qui permet de focaliser un laser d'excitation à 532 nm à la surface de l'échantillon et de collecter la photoluminescence émise par l'ensemble de défauts. Le signal de photoluminescence est ensuite focalisé dans un trou de confocalité d'un diamètre de $50 \mu\text{m}$, et dirigé soit vers une photo-diode à avalanche en régime de comptage de photon, soit vers un spectroscopie.

La figure 3.6 (a) montre une carte de photoluminescence typique, obtenue au bord d'un cristal de h^{10}BN , d'une épaisseur de quelques dizaines de μm . On observe une distribution de photoluminescence uniforme, ce qui est caractéristique d'un ensemble de défauts. Leur densité est telle, que la résolution spatiale de la microscopie confocale n'est pas suffisante pour les résoudre individuellement. Une analyse du

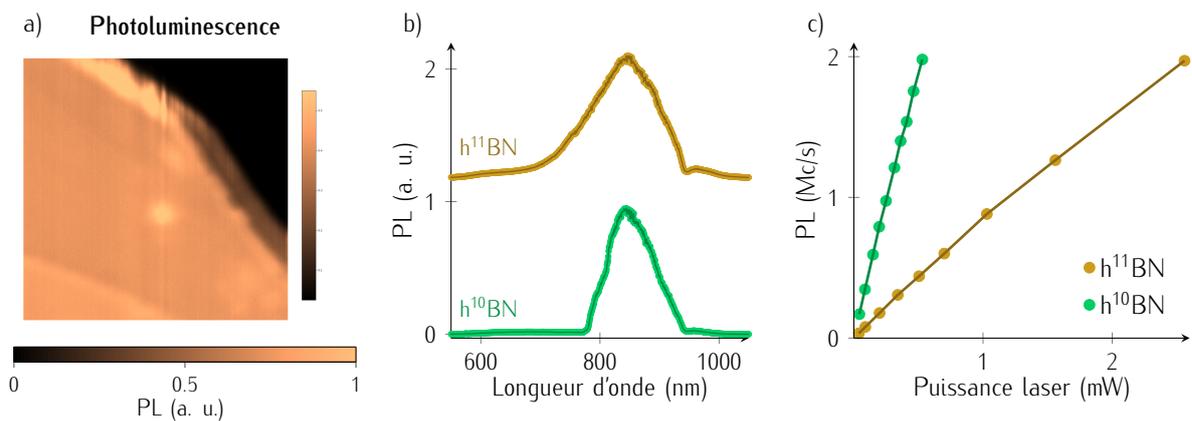


FIGURE 3.6 – (a) Carte de la distribution de photoluminescence d'un cristal massif de h^{10}BN irradié par neutrons, sous une illumination laser verte de 1 mW . (b) Spectre d'émission de photoluminescence du cristal de h^{10}BN (vert) et h^{11}BN (doré). Les données sont décalées verticalement dans un souci de lisibilité. (c) Intensité de photoluminescence en fonction de la puissance du laser d'excitation pour le cristal de h^{10}BN (vert) et h^{11}BN (doré).

spectre d'émission de cette photoluminescence montre un spectre large et centré autour de 850 nm [Fig. 3.6 (b)], similaire à celui observé par *Gottschol et al.* [58]. Le cristal de $h^{11}\text{BN}$ présente des propriétés optiques similaires, si ce n'est que l'intensité de photoluminescence émise pour une même puissance laser d'excitation est bien moindre que pour le cristal de $h^{10}\text{BN}$ [Fig. 3.6 (c)]. Cette réduction de l'intensité de photoluminescence, malgré une dose d'irradiation par neutrons plus forte, confirme la production efficace de défauts ponctuels par transmutation dans le cristal de $h^{10}\text{BN}$ (cf équation (3.23)).

[58] *GOTTSCHOLL et al.*, Nature Materials, (2020)

3.1.3 Analyse de la structure hyperfine

Spectre de résonance magnétique

Pour étudier les propriétés de spin du défaut, une excitation radio-fréquence est réalisée au moyen d'un fil de cuivre de 25 μm de diamètre positionné à proximité des cristaux de hBN. Un aimant permanent est utilisé pour appliquer un champ magnétique externe. Cet aimant est monté sur un système de translation à trois axes

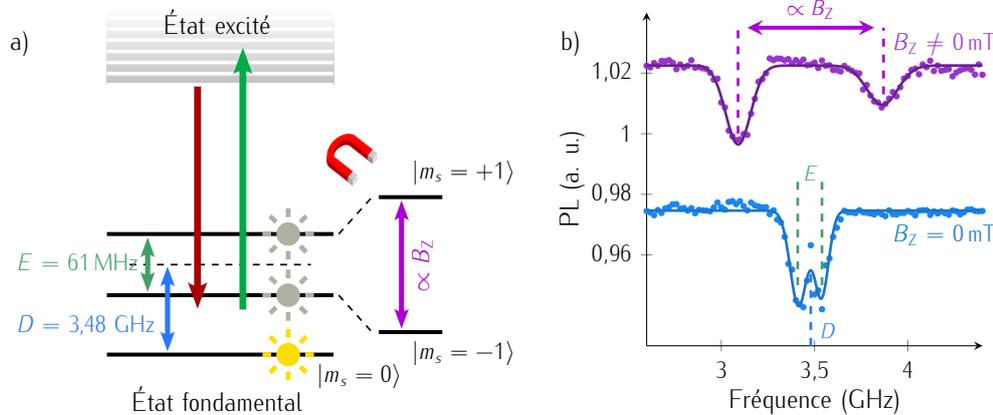


FIGURE 3.7 – (a) Schéma de la structure fine de l'état fondamental du centre V_B^- . La flèche continue verte représente l'excitation laser et la rouge, la relaxation radiative. La dégenérescence entre l'état de spin "brillant" $|m_s = 0\rangle$ et les états de spin "sombre" $|m_s = \pm 1\rangle$ est levée par la composante de clivage axial D . Les états de spin $|m_s = \pm 1\rangle$ sont eux-mêmes séparés par la composante de clivage transverse E en champ nul. (b) Spectres de résonance magnétique du cristal de $h^{10}\text{BN}$ à champ nul (bleu) et en appliquant un champ de 14 mT suivant l'axe c (violet). Les données sont ajustées par des fonctions gaussiennes (lignes pleines).

(x, y, z dans le référentiel du laboratoire) et peut délivrer jusqu'à quelques dizaines de mT.

Le niveau fondamental de ce défaut est un état triplet de spin, avec $S = 1$, comme schématisé sur la [figure 3.7](#) (a). Il est caractérisé par une composante de clivage axial D , qui lève la dégénérescence entre les états de spin $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = \pm 1\rangle$, ainsi que par une composante de clivage transverse E , qui sépare l'état $|m_S = -1\rangle$ de l'état $|m_S = +1\rangle$ en champ nul. Ici, m_S est la projection de l'état de spin suivant l'axe de quantification du défaut, orthogonal à la surface du cristal de hBN.

De manière très similaire au centre NV dans le diamant, sous excitation laser, le centre V_{B}^- se polarise par pompage optique dans son état de spin $|m_S = 0\rangle$. De plus, le niveau de photoluminescence du centre V_{B}^- est indicatif de son état de spin, avec un état $|m_S = 0\rangle$ "brillant", qui émet plus de photoluminescence que les états $|m_S = \pm 1\rangle$, "sombres". Ces mécanismes permettent de détecter la résonance de spin du centre V_{B}^- de manière optique.

J'ai montré au [§ 1.1.3](#) que la structure fine d'un état triplet de spin pouvait être décrite par l'Hamiltonien

$$\mathcal{H}_0/h = DS_Z^2 + \gamma_e B_Z S_Z + \gamma_e (B_X S_X + B_Y S_Y) + E(S_X^2 - S_Y^2). \quad (3.24)$$

Ainsi, à champ magnétique nul, les positions des fréquences de résonance f_{\pm} correspondantes aux transitions entre les états $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_S = \pm 1\rangle$ sont données par l'équation

$$f_{\pm} = D \pm E. \quad (3.25)$$

Un spectre de résonance magnétique enregistré à champ nul est montré sur la [figure 3.7](#) (b). La position des fréquences de résonance permet d'extraire $D = 3,48$ GHz et $E = 61(1)$ MHz, en bon accord avec les résultats obtenus dans des travaux précédents [\[58\]](#). L'application d'un champ magnétique suivant l'axe Z sépare les états $|m_S = \pm 1\rangle$ par effet Zeeman et les fréquences de résonance suivent dans ce cas la relation

$$f_{\pm} = D \pm \sqrt{(\gamma_e B_Z)^2 + E^2}, \quad (3.26)$$

où γ_e est le facteur gyromagnétique de l'électron, égal à 28 MHz mT^{-1} . On peut observer l'effet du décalage Zeeman sur le spectre de résonance magnétique enregistré pour $B_Z = 14 \text{ mT}$ sur la [figure 3.7](#) (b). Comme pour le centre NV du diamant, la mesure du décalage Zeeman permet d'avoir une mesure quantitative de la composante de champ magnétique suivant l'axe de quantification du centre V_{B}^- , B_Z . Nous verrons comment utiliser ce défaut pour faire un imageur de champs magnétiques dans

[\[58\]](#) GOTTSCHELL
et al., Nature
Materials, (2020)

le [chapitre 4](#). Notons que le cristal de $h^{11}\text{BN}$ présente des propriétés de spin identiques à celles observées pour le cristal de $h^{10}\text{BN}$.

L'orientation de l'axe de quantification du défaut suivant l'axe c , perpendiculaire à la surface du cristal de hBN, va être une limitation dans nos mesures. En effet, considérons l'application d'une excitation radio-fréquence résonante avec l'une des transitions $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_S = \pm 1\rangle$ de notre défaut. Le retournement des populations entre les états de spin $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = \pm 1\rangle$ est induit par la composante du champ magnétique oscillant perpendiculaire à l'axe de quantification du défaut, B_{\perp}^{osc} . Ainsi, comme schématisé sur la [figure 3.8](#) (a), l'antenne radio-fréquence que j'utilise, composée d'un fil de cuivre, ne permet pas une excitation efficace d'un défaut ayant une orientation suivant l'axe c , car la composante B_{\perp}^{osc} est faible.

Une solution pour remédier à ce problème est l'utilisation de lignes coplanaires, représentée sur la [figure 3.8](#) (b), permettant de maximiser la composante B_{\perp}^{osc} . Alors que les contrastes obtenus sur les spectres de résonance magnétique de la [figure 3.7](#) (b) sont de quelques %, il a été démontré que les lignes coplanaires permettent d'atteindre des contrastes allant jusqu'à 40% [216]. Cependant, l'utilisation d'un fil de cuivre comme antenne radio-fréquence est bien plus aisée et ne demande pas d'étape de micro-fabrication. Dans la suite de ce chapitre, j'utiliserai donc un fil de cuivre pour l'excitation radio-fréquence.

[216] GAO et al., ACS Photonics, (2021)

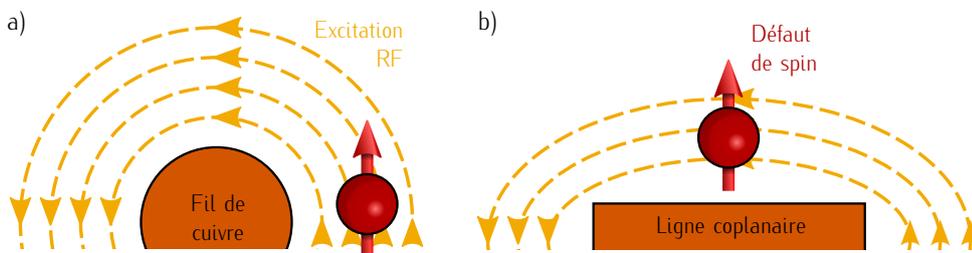


FIGURE 3.8 – Schématisation de l'excitation radio-fréquence dans le cas (a) d'un fil de cuivre et (b) d'une ligne coplanaire. Les lignes du champ magnétique oscillant sont représentées par les flèches pontillées dorées.

Structure hyperfine

La structure hyperfine du défaut de spin hébergé dans le cristal de $h^{10}\text{BN}$ est tout d'abord étudiée par la mesure d'un spectre détaillé d'une de ses raies de résonance magnétique, isolée par l'application d'un champ magnétique externe de

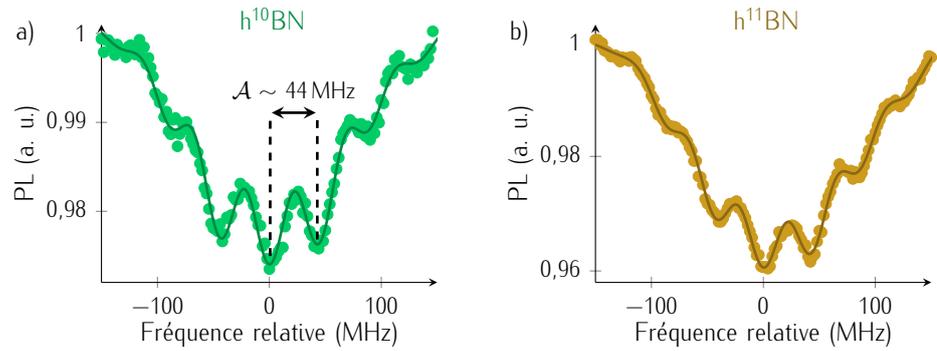


FIGURE 3.9 – Spectres de résonances magnétiques montrant la structure hyperfine dans le cristal de (a) h¹⁰BN et (b) h¹¹BN.

14 mT. On peut observer sur la [figure 3.9](#) (a) une structure composée de sept raies, avec une séparation typique de $\mathcal{A} = 44$ MHz. Cette structure résulte de l'interaction entre le spin électronique du défaut et les spins nucléaires des atomes voisins. Les caractéristiques de ce spectre de résonance magnétique découlent donc de la nature des atomes proches. De plus, l'intensité de cette interaction est d'autant plus importante que le spin nucléaire est proche du spin électronique central, ce sont donc les interactions entre plus proches voisins qui dominent.

La même mesure réalisée sur le cristal de h¹¹BN dévoile une structure hyperfine identique à celle mesurée sur le cristal de h¹⁰BN [[Fig. 3.9](#) (b)]. Ces résultats prouvent que les atomes de bore ne sont pas impliqués dans la formation de cette structure à sept raies et ne sont donc pas localisés dans les sites voisins du défaut de spin. De plus, nous avons vu au [§ 3.1.2](#) que la transmutation des atomes de ¹⁰B conduit à la formation d'atomes de ⁷Li. Une possibilité serait que le défaut soit basé sur ces atomes de ⁷Li. Cependant, cette réaction de transmutation n'a pas lieu dans le cristal de h¹¹BN. De plus, le ⁷Li ayant un spin nucléaire $I = 3/2$, il ne pourrait pas mener à une structure hyperfine à sept raies. La structure hyperfine observée ne peut donc correspondre qu'à un défaut de spin situé au niveau d'un site de bore, interagissant avec les spins nucléaires de trois atomes équivalents de ¹⁴N ($I = 1$) et conduisant à 7 raies hyperfines. Ces sept raies correspondent aux transitions $|m_S = 0, m_I\rangle \rightarrow |m_S = \pm 1, m_I\rangle$, pour m_I allant de -3 à $+3$.

Deux candidats correspondent à ce profil, (i) le défaut intrinsèque V_B , correspondant à une lacune de bore, ou (ii) un défaut extrinsèque substitutionnel, au niveau d'un site de bore, ayant un spin nucléaire $I = 0$. Le défaut C_B , un atome de carbone au niveau d'un site de bore, est une possibilité, étant donné que les impuretés de carbone sont fréquentes dans la croissance de cristaux de hBN [[217](#)][[218](#)], et que l'isotope de ¹²C (98.9% d'abondance) a un spin nucléaire $I = 0$. Cependant,

les structures hyperfines prédites pour le centre C_{B} par les calculs *ab-initio* ne correspondent pas à celles observées sur la [figure 3.9](#) [206], ce qui élimine cette famille de défauts. On peut donc conclure que l'émission de photoluminescence centrée autour de 850 nm dans les cristaux de hBN correspond à la lacune de bore chargée négativement, notée V_{B}^- , comme suggéré précédemment par *Gottscholl et al.* [58] et supporté par des calculs *ab initio* [205][219].

Une analyse plus attentive de la structure hyperfine du centre V_{B}^- ne permet pas de déceler la signature des seconds proches voisins, les atomes de bore. En considérant six atomes de ^{10}B équivalents (respectivement ^{11}B) avec un spin nucléaire $I = 3$ (respectivement $I = 3/2$), il en résulterait 37 (19) transitions hyperfines additionnelles pour chaque raie principale. Ces lignes ne sont en fait pas détectées et induisent plutôt un élargissement des raies du spectre de résonance magnétique. Au premier abord, on pourrait s'attendre à ce que l'élargissement des raies de résonance soit plus important dans le cas du cristal de h^{10}BN , de par le spin nucléaire plus élevé du ^{10}B ($I = 3$), comparé au ^{11}B ($I = 3/2$), conduisant à un plus grand nombre de raies hyperfines. Cependant, le facteur gyromagnétique du noyau d'un atome de ^{10}B , $\gamma_n = 4,6 \text{ MHz T}^{-1}$, est quasiment trois fois plus faible que celui d'un atome de ^{11}B , $\gamma_n = 13,7 \text{ MHz T}^{-1}$. L'intensité du couplage hyperfin évoluant de façon linéaire avec le facteur gyromagnétique γ_n , elle se retrouve donc trois fois plus faible dans le cas du ^{10}B comparé au ^{11}B , ce qui compense son spin nucléaire plus élevé. Une simulation du comportement de la structure hyperfine du centre V_{B}^- a été menée afin d'illustrer ce propos.

Le comportement de la structure hyperfine du centre V_{B}^- peut être décrit en ajoutant un terme supplémentaire à l'Hamiltonien décrit par l'équation (3.24),

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_j \mathbf{S} \cdot \mathcal{A}^j \cdot \mathbf{I}^j, \quad (3.27)$$

en considérant les j proches voisins et avec \mathcal{A}^j le tenseur décrivant l'interaction hyperfine entre le spin électronique central du centre V_{B}^- et le spin nucléaire \mathbf{I}^j . Compte tenu du nombre important de spins nucléaires dans le voisinage du défaut et donc interagissant avec lui, diagonaliser l'hamiltonien décrit par l'équation (3.27) demanderait des ressources informatiques trop importantes. Pour la suite, j'utilise plutôt un modèle très simple, ne considérant que les proches voisins jusqu'au troisième ordre et en ne prenant en compte que la composante longitudinale \mathcal{A}_{ZZ}^j du tenseur hyperfin. L'Hamiltonien simplifié s'écrit alors

$$\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_0 + \sum_j S_Z \cdot \mathcal{A}_{ZZ}^j \cdot I_Z^j. \quad (3.28)$$

[206] AUBURGER et GALLI, Phys. Rev. B, (2021)

[58] GOTTSCHOLL et al., Nature Materials, (2020)

[205] IVÁDY et al., npj Computational Materials, (2020)

[219] REIMERS et al., Physical Review B, (2020)

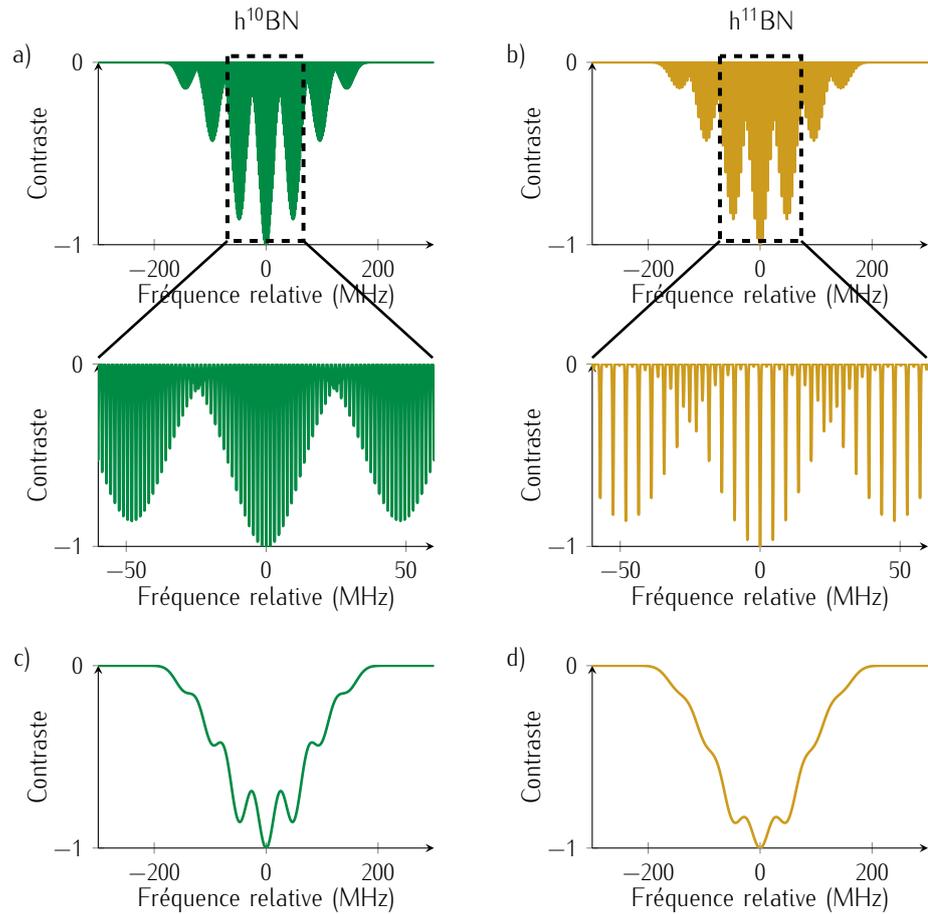


FIGURE 3.10 – Simulation de la structure hyperfine du cristal de (a) ^{10}BN et (b) ^{11}BN . (c-d) Une convolution des spectres (a-b) avec une fonction gaussienne de largeur 30 MHz est appliqué.

[205] Ivády et al., npj
Computational
Materials, (2020)

Pour ce qui est des valeurs de ces couplages hyperfins \mathcal{A}_{ZZ}^i , je m'appuie sur les calculs *ab-initio* présentés dans la référence [205]. Ces calculs ayant été effectués pour des atomes de ^{11}B , je déduis les valeurs de couplages hyperfins avec les atomes de ^{10}B en considérant la différence des rapports gyromagnétiques entre les noyaux de ^{10}B et ^{11}B . Au final, on considère dans cette simulation

- les trois plus proches voisins ^{14}N , avec $l = 1$ et $\mathcal{A}_{ZZ}^1 = 47\text{ MHz}$,
- les six seconds voisins ^{10}B ou ^{11}B , avec respectivement $l = 3$ et $\mathcal{A}_{ZZ}^2 = -1,5\text{ MHz}$ ou $l = 3/2$ et $\mathcal{A}_{ZZ}^2 = -4,6\text{ MHz}$,
- les six troisièmes voisins ^{14}N , avec $\mathcal{A}_{ZZ}^3 = 4,5\text{ MHz}$.

La figure 3.10 (a-b) montre les positions des transitions hyperfines calculées en considérant un cristal de $h^{10}\text{BN}$ ou de $h^{11}\text{BN}$. Pour prendre en considération l'effet d'élargissement inhomogène des raies, une convolution avec une fonction gaussienne est appliquée. La structure hyperfine résultante a ainsi été calculée pour plusieurs

largeurs à mi-hauteur de cette fonction gaussienne. La [figure 3.10](#) (c-d) montre le résultat, considérant une largeur à mi-hauteur $w = 30$ MHz, reproduisant les données expérimentales de la [figure 3.9](#). Ces simulations illustrent le fait que le nombre de transitions hyperfines plus élevé dans $h^{10}\text{BN}$ est compensé par une interaction hyperfine plus faible, menant à des structures hyperfines similaires entre $h^{10}\text{BN}$ et $h^{11}\text{BN}$.

Dans cette partie, j'ai présenté les travaux effectués sur l'étude d'un ensemble de défauts de spin dans des cristaux mono-isotopiques de hBN. Cet ensemble présente une émission de photoluminescence typique, centrée autour de 850 nm, ainsi que des propriétés magnéto-optiques similaires à celles du centre NV. Il est caractérisé par un triplet de spin dans son niveau fondamental, avec $S = 1$, une polarisation de son état vers $|m_S = 0\rangle$ par excitation optique, ainsi qu'une photoluminescence dépendante de l'état de spin. Je l'ai ensuite identifié de manière non-ambiguë, par l'étude de sa structure hyperfine dans un spectre de résonance magnétique, à la lacune de bore chargée négativement, ou V_B^- .

3.2 *Dynamique de spin des centres V_B^- dans hBN*

Dans cette partie, je vais m'intéresser aux propriétés de cohérence du centre V_B^- , caractérisées par les temps de cohérence T_1 , T_2^* et T_2^{echo} . L'étude des modifications de ces temps de cohérence en fonction de la température et du dopage isotopique va me permettre d'en déduire des informations quant aux interactions entre le centre V_B^- et son environnement. Dans un premier temps, je montrerai les différences entre un spectre de résonance magnétique mesuré à température ambiante, et un autre mesuré à 4 K, traduisant les profonds changements de la dynamique du centre V_B^- en fonction de la température (§ 3.2.1). Ensuite, je ferai une démonstration du contrôle cohérent de l'état de spin du centre V_B^- (§ 3.2.2). Puis, je m'intéresserai au temps de relaxation de spin longitudinal T_1 (§ 3.2.3), ainsi qu'aux temps de cohérence transverses T_2^* et T_2^{echo} et à leurs changements en fonction de la température et du dopage isotopique (§ 3.2.4). Enfin, j'utiliserai une méthode de spectroscopie par relaxation croisée pour démontrer la présence d'impuretés paramagnétiques associées à des spins électroniques $S = 1/2$ dans le cristal de hBN (§ 3.2.5).

3.2.1 Effet de la température sur le spectre de résonance magnétique

Les travaux effectués dans la suite de cette partie ont nécessité l'utilisation de deux dispositifs expérimentaux. D'une part, les mesures à température ambiante ont été effectuées sur le microscope confocal présenté au § 3.1, par *Angela Haykal* et *Rana Tanos*. Pour ma part, je me suis concentré sur les mesures à températures cryogéniques, qui ont nécessité l'utilisation d'un second microscope confocal, équipé d'un cryostat à bain d'hélium et à gaz d'échange, qui permet de refroidir un échantillon à une température de 4 K, détaillé dans l'annexe A. Ce second dispositif expérimental est similaire au précédent, si ce n'est qu'il est constitué d'un objectif de microscope à grande ouverture numérique ($NA = 0.82$) et une distance de travail de 0,65 mm, spécialement conçu pour les basses températures (Attocube, LT-APO/VISIR/0.82), ainsi que d'un trou de confocalité composé d'une fibre mono-mode, ayant un coeur d'un diamètre de quelques μm .

Les spectres de résonance magnétique obtenus à températures ambiante et cryogénique sont tracés sur la figure 3.11. Plusieurs différences peuvent être notées. On observe tout d'abord un décalage vers les plus hautes fréquences de la composante de clivage axial à basse température $D_{gs}(4\text{ K}) = 3,63\text{ GHz}$. Cette variation est due à une contraction du réseau cristallin du hBN avec la baisse de température [220][221]. Ce phénomène a aussi été observé pour le centre NV du diamant [222][223] et est à la base de la thermométrie par centre NV, qui trouve des applications en biolo-

[220] GOTTSCHELL
et al., Nature
Communications, (2021)

[221] LIU et al., ACS
Photonics, (2021)

[222] ACOSTA et al., Physical
Review Letters, (2010)

[223] CHEN et al., Applied
Physics Letters, (2011)

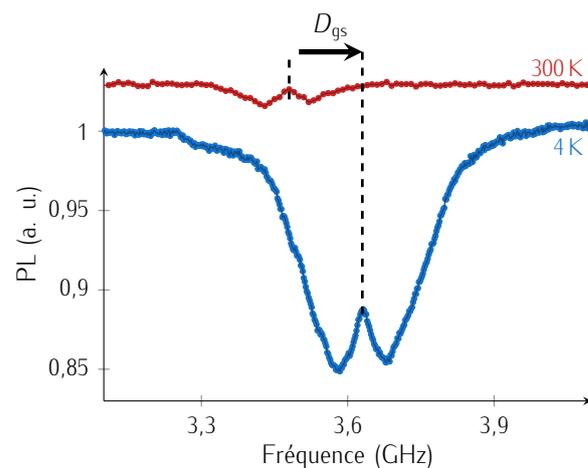


FIGURE 3.11 – Spectres de résonance magnétique enregistrés à 300 K (rouge) et à 4 K (bleu).

gie [224][225], et plus généralement dans la cartographie de température [226][117]. J'utiliserai cet effet dans le chapitre 4 pour analyser les effets de chauffage induits par le laser sur des flocons exfoliés de hBN.

De plus, le contraste de la raie de résonance magnétique du niveau fondamental du centre V_B^- est bien plus grand à basse température ($\sim 15\%$) comparé à celui obtenu à température ambiante ($\sim 2\%$). Cette observation peut être expliquée par une modification de la dynamique des cycles optiques. Il est en effet possible que les taux de transitions responsables des propriétés de polarisation soient modifiés par le changement de température. Pour appuyer cette explication, j'ai comparé le temps de vie de l'état excité du centre V_B^- à température ambiante et à basse température. La séquence de mesure est décrite sur la figure 3.12 (a). Une première impulsion laser de $5 \mu\text{s}$, générée par un modulateur acousto-optique (AOM) à partir du laser d'excitation continue, permet de polariser le système dans l'état de spin $|m_S = 0\rangle$. Une seconde impulsion, de durée 50 ps , produite par un laser impulsif, est ensuite utilisée afin de promouvoir le système dans son niveau excité. Le temps que met le photon à être émis par la désexcitation radiative est finalement mesuré. En répétant cette séquence plusieurs milliers de fois, une décroissance statistique permet d'extraire le temps de vie de l'état excité, T_{ex} .

[224] KUCSKO

et al., Nature, (2013)

[225] SIMPSON et al., ACS

Nano, (2017)

[226] TETIENNE et al., Nano

Letters, (2016)

[117] FOY et al., ACS

Applied Materials and

Interfaces, (2020)

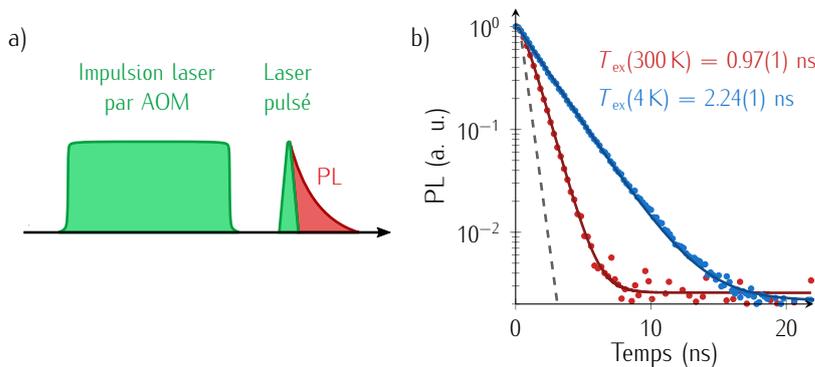


FIGURE 3.12 – (a) Séquence impulsionnelle permettant de mesurer l'émission de photoluminescence résolue en temps du centre V_B^- . (b) Mesure de la durée de vie de l'état excité du centre V_B^- enregistrée à température ambiante (rouge) et à température cryogénique (bleue). Les lignes pleines sont un ajustement par des fonctions exponentielles décroissantes. La résolution de la mesure est principalement limitée par la gigue de la photo-diode à avalanche, représentée par la ligne pointillée grise.

Les traces de photoluminescence résolues en temps après l'impulsion laser sont tracées sur la figure 3.12 (b), à température ambiante et à basse température. Les données sont ajustées par de simples exponentielles décroissantes, ce qui me permet

[227] Mu et al., Physical Review Letters, (2022)
 [228] MENDELSON et al., Advanced Materials, (2022)

d'extraire un temps de vie de l'état excité $T_{\text{exc}}(300 \text{ K}) = 0,97(2) \text{ ns}$ à température ambiante et $T_{\text{exc}}(4 \text{ K}) = 2,24(1) \text{ ns}$ à température cryogénique, en bon accord avec la littérature [227][228]. Ces résultats suggèrent une variation des taux de transitions non-radiatifs en fonction de la température, ce qui pourrait impacter le contraste des raies de résonance magnétique. Une analyse précise de cet effet nécessiterait cependant une étude plus poussée, que je n'ai pas pu réaliser durant cette thèse.

3.2.2 *Contrôle cohérent de l'état de spin d'un ensemble de centres V_B^-*

Comme évoqué au § 3.1.3, l'état de spin du centre V_B^- peut être initialisé dans l'état $|m_S = 0\rangle$ et mesuré de manière toute-optique. Cependant, afin de pouvoir manipuler cet état de spin de manière cohérente, les étapes d'initialisation, de manipulation et de lecture doivent être effectuées distinctement. Il faut alors passer dans le régime d'excitation impulsionnel.

Pour ce faire, il est nécessaire d'ajouter quelques éléments au microscope confocal. Tout d'abord, pour générer des impulsions d'une durée arbitraire et synchronisées entre-elles, j'utilise un générateur d'impulsions programmable ayant une résolution de 2 ns. Ce générateur me permet d'une part de générer les impulsions laser par le biais d'un modulateur acousto-optique (AOM) mais aussi des impulsions radio-fréquence, grâce à un commutateur radio-fréquence. Enfin, un analyseur multi-canal me permet d'enregistrer l'évolution du signal de photoluminescence avec une résolution temporelle de 80 ps.

Dans la suite de ce paragraphe, je vais systématiquement me placer dans un cas où un champ magnétique statique de 15 mT est appliqué suivant l'axe c , afin de séparer les transitions f_- et f_+ . Je ne vais considérer que la branche supérieure, correspondant à la transition entre les états de spin $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_S = +1\rangle$. Je vais aussi, pour des questions de lisibilité, renommer ces états $|0\rangle$ et $|1\rangle$.

Régime impulsionnel

Pour illustrer le processus de la lecture optique de l'état de spin d'un ensemble de centres V_B^- , j'utilise la séquence impulsionnelle représentée sur la figure 3.13 (a). Une première impulsion laser, dite *d'initialisation* polarise le système dans l'état de spin $|0\rangle$ ("brillant") par pompage optique. Une seconde impulsion laser, dite *de*

lecture, est appliquée après un temps $\tau_{|0\rangle}$ de quelques dizaines de ns. L'émission de photoluminescence résultante de cette seconde impulsion laser est tracée sur la [figure 3.13 \(b\)](#). Le système étant déjà polarisé dans son état de spin $|0\rangle$ et n'ayant pas le temps de relaxer vers un état d'équilibre thermodynamique, on n'observe pas d'évolution du signal de la photoluminescence émise en fonction du temps.

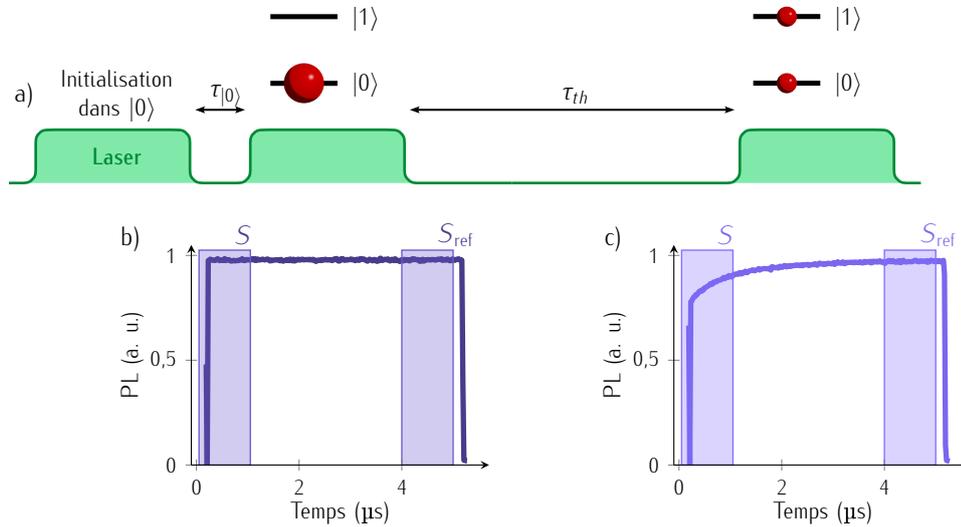


FIGURE 3.13 – (a) Séquence d'impulsions laser permettant de préparer le système dans un état de spin polarisé en $|0\rangle$ ou dans son état d'équilibre thermodynamique, qui correspond à des populations égales dans les états de spin du niveau fondamental. (b-c) Évolution de la photoluminescence émise par le centre V_B^- sous l'excitation d'une impulsion laser de $5 \mu s$, pour un système (b) polarisé dans son état de spin $|0\rangle$ ou (c) à l'équilibre thermodynamique.

Une dernière impulsion laser de lecture est appliquée, après un temps $\tau_{th} = 100 \mu s$. Cette durée d'évolution libre dans l'obscurité est ici choisie très grande par rapport au temps de relaxation de spin longitudinal T_1 (cf § 3.2.3). Le système est donc complètement relaxé vers son état d'équilibre thermodynamique, avec des populations égales dans les états de spin $|0\rangle$ et $|1\rangle$. Le signal de photoluminescence résultant est montré sur la [figure 3.13 \(c\)](#). Durant les premières nanosecondes, le système est dans un état d'équilibre thermodynamique entre les états $|0\rangle$ ("brillant") et $|1\rangle$ ("sombre"), le signal de photoluminescence s'en retrouve donc réduit. Puis, peu à peu, le système va se polariser vers son état de spin $|0\rangle$, par pompage optique, ce qui va mener à une augmentation progressive du signal de photoluminescence, jusqu'à atteindre un plateau lorsque le système est complètement polarisé dans l'état de spin $|0\rangle$.

Ainsi, l'état de spin doit être lu dans les premières centaines de nanosecondes, avant que l'information sur l'état de spin initial du système ne soit détruite par le pompage optique. On définit donc le signal de lecture de l'état de spin par l'équation

$$S_{\text{norm}} = \frac{S}{S_{\text{ref}}}, \quad (3.29)$$

où S est l'intégration des premières 300 ns de l'impulsion et S_{ref} est l'intégration des dernières 300 ns de l'impulsion, comme représenté sur la [figure 3.13](#) (b).

Oscillations de Rabi

La démonstration du contrôle cohérent de l'état de spin se fait par la réalisation d'*oscillations de Rabi* entre les états de spin $|0\rangle$ et $|1\rangle$. La séquence utilisée est schématisée sur la [figure 3.14](#) (a). Une première impulsion laser permet d'initialiser le système dans l'état $|0\rangle$. Une impulsion radio-fréquence de durée τ variable, résonante avec la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, est alors appliquée afin de transférer les populations de l'état $|0\rangle$ vers l'état $|1\rangle$: c'est l'étape de manipulation. Une dernière impulsion laser de lecture permet de déterminer l'état de spin du système, comme expliqué dans le paragraphe précédent.

La sphère de Bloch permet de représenter les états purs d'un système quantique à deux niveaux. Les pôles nord et sud correspondent respectivement aux états $|0\rangle$ et $|1\rangle$ et sa surface correspond aux superpositions cohérentes des états $|0\rangle$ et $|1\rangle$. Un état n'étant pas en surface de la sphère correspond à un mélange des états de spin, résultant de la relaxation ou de la décohérence du système [229]. La durée de l'impulsion radio-fréquence et sa puissance vont induire une nutation du spin dans la sphère de Bloch. La représentation sur la sphère de Bloch de l'évolution de l'état de spin du système lors de la séquence est schématisée sur la [figure 3.14](#) (b).

[229] NIELSEN et
CHUANG, Cambridge
University Press, (2010)

Le signal d'oscillations de Rabi de la [figure 3.14](#) (c) se lit comme suit : le système est considéré comme polarisé dans son état de spin $|0\rangle$ lorsque le signal de photoluminescence S_{norm} , décrit par l'équation (3.29), est maximum. A contrario, lorsque le signal de photoluminescence S_{norm} est minimum, il est considéré comme polarisé dans son état de spin $|1\rangle$. Les oscillations cohérentes entre ces deux états sont représentées par les oscillations du signal de photoluminescence.

On peut alors définir le temps T_π correspondant à la durée minimale de l'impulsion radio-fréquence permettant un basculement complet des populations de l'état de spin $|0\rangle$ vers $|1\rangle$. Une durée $T_{\pi/2}$ correspond quant à elle à la durée d'impulsion minimale permettant d'obtenir une superposition cohérente d'états $1/\sqrt{2}(|0\rangle + |1\rangle)$.

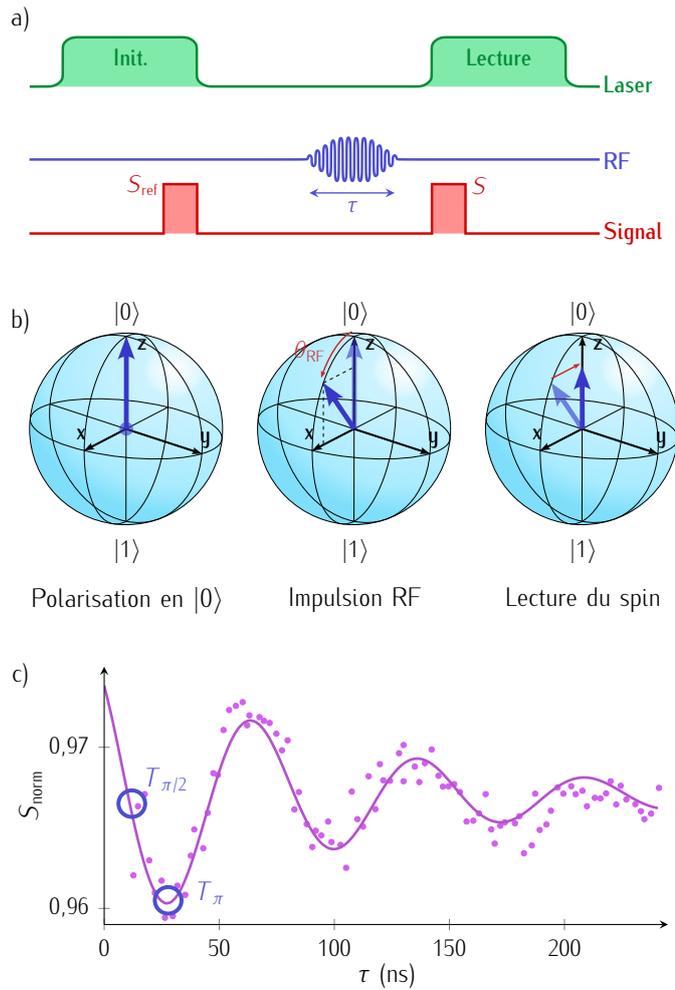


FIGURE 3.14 – (a) Séquence utilisée pour mesurer une oscillation de Rabi entre les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$. (b) Représentation sur la sphère de Bloch des étapes d’initialisation dans l’état $|0\rangle$, de manipulation de l’état de spin par une impulsion radio-fréquence résonante et de lecture de l’état de spin résultant. (c) Oscillations Rabi obtenu pour un ensemble de centres V_B^- .

Le système se situe dans ce cas dans le plan équatorial de la sphère de Bloch. Ces impulsions π et $\frac{\pi}{2}$ sont au cœur de nombreuses séquences de manipulations de spin, initialement développées en spectroscopie par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE).

3.2.3 Temps de relaxation longitudinal T_1

Le temps de relaxation de spin longitudinal T_1 correspond au temps que mettra notre système à retourner à son état d’équilibre thermodynamique, après qu’il ait été polarisé dans un état de spin $|0\rangle$ ou $|1\rangle$. Comme nous allons le voir par la suite, ce

temps de relaxation dépend principalement de l'interaction entre le spin électronique du centre V_B^- et les phonons du réseau cristallin.

Mesure du temps de relaxation longitudinale T_1

La séquence standard permettant de mesurer le temps de relaxation T_1 est illustrée sur la [figure 3.15](#) (a). Elle se compose d'une première impulsion laser d'initialisation, suivie d'une durée d'évolution libre du système, dans l'obscurité, pendant un temps τ variable. L'état de spin est ensuite lu par une impulsion laser de lecture.

On peut observer sur la [figure 3.15](#) (c) l'évolution du signal de photoluminescence S_{norm} en fonction de la durée d'évolution libre τ dans le cristal de $h^{10}\text{BN}$. Pour de faibles temps τ , le système n'a pas le temps de relaxer vers un état d'équilibre thermodynamique, il est toujours polarisé dans son état $|0\rangle$, ce qui se traduit par un signal de photoluminescence, S_{norm} , maximal. La décroissance du signal S_{norm} en fonction de τ reflète la relaxation progressive du système vers un état d'équilibre thermodynamique lors de la période d'évolution libre. L'ajustement des données par une fonction exponentielle décroissante permet d'en extraire un temps de

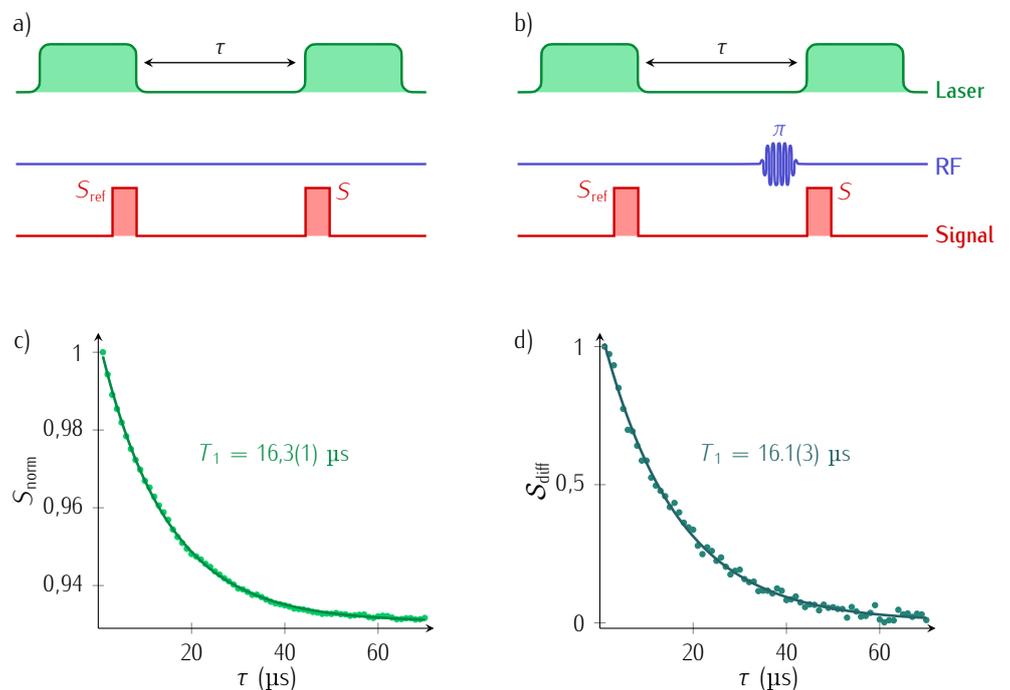


FIGURE 3.15 – (a, b) Séquences permettant de mesurer le temps de relaxation longitudinale T_1 (a) sans et (b) avec l'application d'une impulsion π . (c, d) Mesures du temps de relaxation longitudinale T_1 dans le cristal de $h^{10}\text{BN}$ (c) sans et (d) avec l'application d'une impulsion π .

relaxation longitudinal $T_1 = 16,3(1) \mu\text{s}$, similaire à ce qui a déjà été reporté dans la littérature [220][230]. Il est cependant important de noter que d'autres phénomènes liés à la dynamique du centre V_B^- , mais qui ne sont pas liés à sa dynamique de spin, peuvent impacter le comportement du signal S_{norm} en fonction de τ . C'est par exemple le cas pour le centre NV du diamant, où les processus de conversion de charge vers l'état neutre NV^0 influent sur le signal de photoluminescence S_{norm} [231].

Afin de pallier ce problème, j'ai enregistré une seconde mesure utilisant une séquence quasi-identique à la précédente, à la différence près qu'une impulsion π est appliquée avant l'impulsion laser de lecture [Fig. 3.15 (b)]. Je définis ensuite le signal T_1 comme $S_{\text{diff}} = S_{\text{norm}}^{\text{RF OFF}} - S_{\text{norm}}^{\text{RF ON}}$, avec $S_{\text{norm}}^{\text{RF OFF}}$ et $S_{\text{norm}}^{\text{RF ON}}$ correspondant respectivement aux signaux de photoluminescence sans et avec l'application de l'impulsion π additionnelle. En effet, toute composante qui ne serait pas liée à la dynamique de spin du centre V_B^- est indifférente de la polarisation initiale de l'état de spin du système et est donc supprimée lors de la soustraction des deux signaux. Le signal du temps de relaxation T_1 , S_{diff} , est tracé sur la figure 3.15 (d). Pour des temps $\tau \ll T_1$, nous avons pu constater précédemment que le signal $S_{\text{norm}}^{\text{RF OFF}}$ était maximal, car le système était toujours polarisé dans l'état $|0\rangle$. De manière équivalente, le signal $S_{\text{norm}}^{\text{RF ON}}$ est donc minimum, de par la polarisation du système dans l'état de spin $|1\rangle$. Ainsi, leur différence S_{diff} est maximale. Pour des temps $\tau \gg T_1$, le système a le temps de relaxer dans son état d'équilibre thermodynamique, peu importe son état de polarisation initial. Le signal $S_{\text{norm}}^{\text{RF OFF}}$ est donc égal au signal $S_{\text{norm}}^{\text{RF ON}}$ et il en résulte une différence S_{diff} nulle. L'ajustement des données par une fonction exponentielle décroissante me permet d'extraire un T_1 de $16,1(3) \mu\text{s}$, similaire à ce qui avait été mesuré précédemment. Ce résultat démontre que la dynamique de la photoluminescence, à ces échelles, est dominée par la dynamique de spin du centre V_B^- et que l'utilisation d'une seconde séquence comprenant une impulsion π n'est pas nécessaire dans la mesure du temps de relaxation T_1 .

Influence de l'enrichissement isotopique sur le temps de relaxation longitudinal T_1

J'ai ensuite étudié l'influence de l'enrichissement isotopique sur le temps de relaxation T_1 . En effet, nous avons pu observer au § 3.1.2 par spectroscopie Raman, que les cristaux massifs de h^{10}BN et h^{11}BN avaient des modes de vibration légèrement différents. Le temps de relaxation T_1 étant généralement gouverné par

[220] GOTTSCHELL

et al., Nature

Communications, (2021)

[230] GAO et al., Nano

Letters, (2021)

[231] DURAND, Manuscrit de

thèse, (2021)

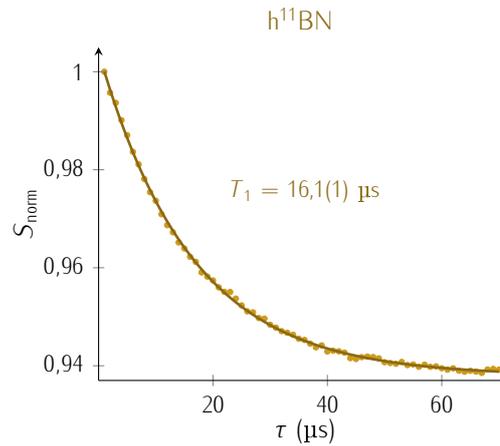


FIGURE 3.16 – Mesure du temps de relaxation longitudinal T_1 dans le cristal de h¹¹BN.

les interactions spin-phonons, l'enrichissement isotopique pourrait donc avoir une influence sur la relaxation du système. La [figure 3.16](#) montre la mesure du temps de relaxation T_1 pour le cristal de h¹¹BN. On constate que le temps de relaxation $T_1 = 16,1(1) \mu\text{s}$ est similaire à celui du cristal de h¹⁰BN. Le dopage isotopique n'influe donc pas sur le temps de relaxation T_1 .

Comportement du temps de relaxation longitudinal T_1 en température

Enfin, j'ai effectué une dernière mesure, dans le but de lever le voile sur l'origine du temps de relaxation T_1 . Pour ce faire, j'ai étudié le comportement du temps de relaxation T_1 en fonction de la température. La mesure du temps T_1 à basse température (4 K) montre une augmentation drastique de trois ordres de magnitude du temps T_1 par rapport à la température ambiante, jusqu'à $T_1(4 \text{ K}) = 7,5(5) \text{ ms}$ [[Fig. 3.17](#)].

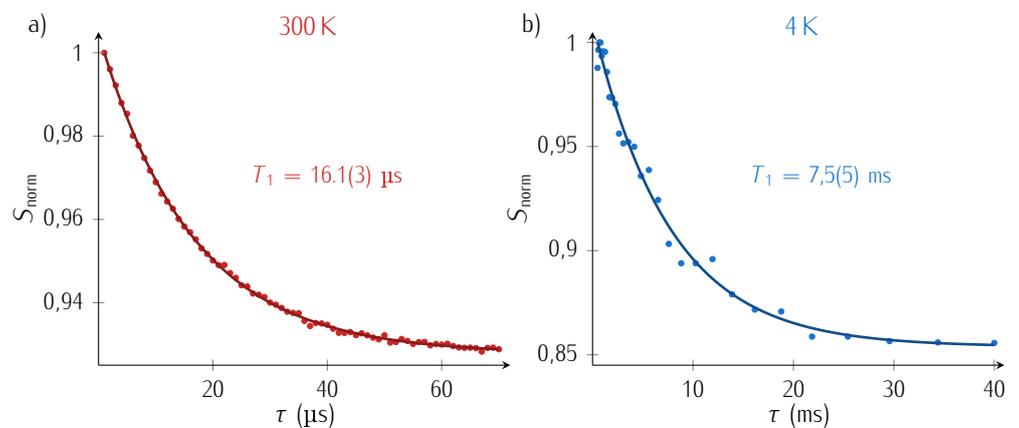


FIGURE 3.17 – Mesure du T_1 (a) à température ambiante et (b) à basse température.

Ce résultat suggère un fort couplage entre les centres V_B^- et les phonons du réseau cristallin, qui limite le temps de relaxation. Une étude plus précise des processus de phonons nécessiterait des mesures en fonction de la température, ce qui n'a pas pu être fait dans ce travail de thèse.

3.2.4 temps de cohérence transverse T_2^* et T_2^{echo}

La décohérence correspond à la perte de l'information quantique d'un système placé dans un état de superposition

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |1\rangle . \quad (3.30)$$

Cette décohérence du système est caractérisée par le temps de cohérence transverse T_2^* .

Mesure du temps de cohérence transverse T_2^*

Le temps de cohérence transverse T_2^* peut être mesuré par la méthode des franges de Ramsey, dont la séquence est représentée sur la [figure 3.18](#) (a, b). Le système est tout d'abord polarisé dans l'état de spin $|0\rangle$, puis une impulsion $\pi/2$ le place dans un état de superposition décrit par l'équation (3.30), dans le plan équatorial de la sphère de Bloch. Ensuite, pendant un temps τ , le système évolue librement, effectuant une précession libre. La phase accumulée par les cohérences lors de cette précession dépend de l'environnement du système et peut varier entre les différentes mesures, en fonction des fluctuations magnétiques produites par le bain de spin. Enfin, une seconde impulsion $\pi/2$ permet de transformer les cohérences en populations, afin de pouvoir lire l'état de spin du système par une dernière étape de lecture.

La mesure des franges de Ramsey enregistrée sur le cristal de $h^{10}\text{BN}$ à température ambiante est tracée sur la [figure 3.18](#) (c). On peut y observer deux phénomènes :

- Le signal de photoluminescence S_{norm} oscille, à une fréquence correspondant au désaccord entre les fréquences de résonance des différentes transitions et la fréquence de l'excitation radio-fréquence utilisée. En effet, bien que l'excitation radio-fréquence soit appliquée sur la transition centrale de la raie de résonance magnétique du centre V_B^- , les oscillations proviennent des autres transitions hyperfines, séparées par la constante de couplage hyperfin $\mathcal{A} \sim 44$ MHz.

- Le signal de photoluminescence subit aussi une décroissance exponentielle, due aux fluctuations du bain de spin.

Le temps caractéristique de cette décroissance donne le temps de cohérence transverse $T_2^* = 20(4)$ ns. Il est intéressant de noter que ce résultat correspond à la valeur de l'élargissement inhomogène des raies du spectre de résonance magnétique simulé au § 3.1.3.

Ce temps de cohérence est bien plus court que le temps de relaxation T_1 . La perte de cohérence des centres V_B^- est ici gouvernée par les interactions spin-spin avec d'une part avec les nombreux spins nucléaires présents dans le cristal de hBN, mais pouvant aussi provenir d'impuretés paramagnétiques situées à proximité. Ce

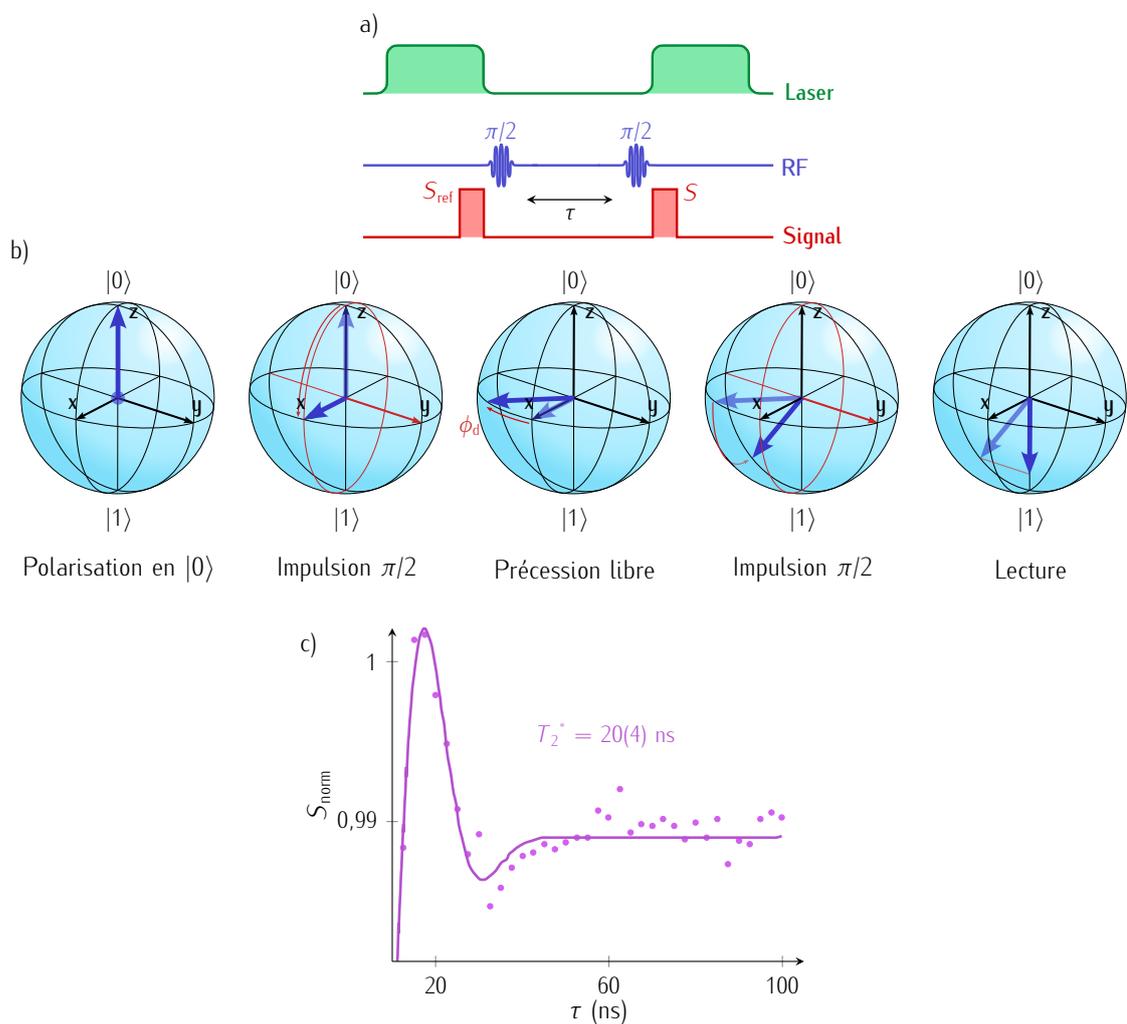


FIGURE 3.18 – (a) Séquence des franges de Ramsey permettant de mesurer le temps de cohérence transverse T_2^* , ainsi que (b) la représentation dans la sphère de Bloch de l'état de spin du système pendant la mesure. Lors de la précession libre, le système acquiert une phase caractérisée par l'angle ϕ_d . (c) Mesure des franges de Ramsey pour le cristal de $h^{10}\text{BN}$ à température ambiante.

temps de cohérence peut être prolongé par l'utilisation de méthodes de *découplage dynamique*, permettant de rendre le système moins sensible au bruit magnétique produit par son environnement.

Mesure du temps de cohérence T_2^{echo}

La séquence de découplage dynamique la plus simple à mettre en place est l'écho de Hahn [232], utilisée pour mesurer le temps de cohérence T_2^{echo} et schématisée sur la figure 3.19 (a). L'étape de manipulation, représentée sur la sphère de Bloch sur la

[232] HAHN, Physical Review, (1950)

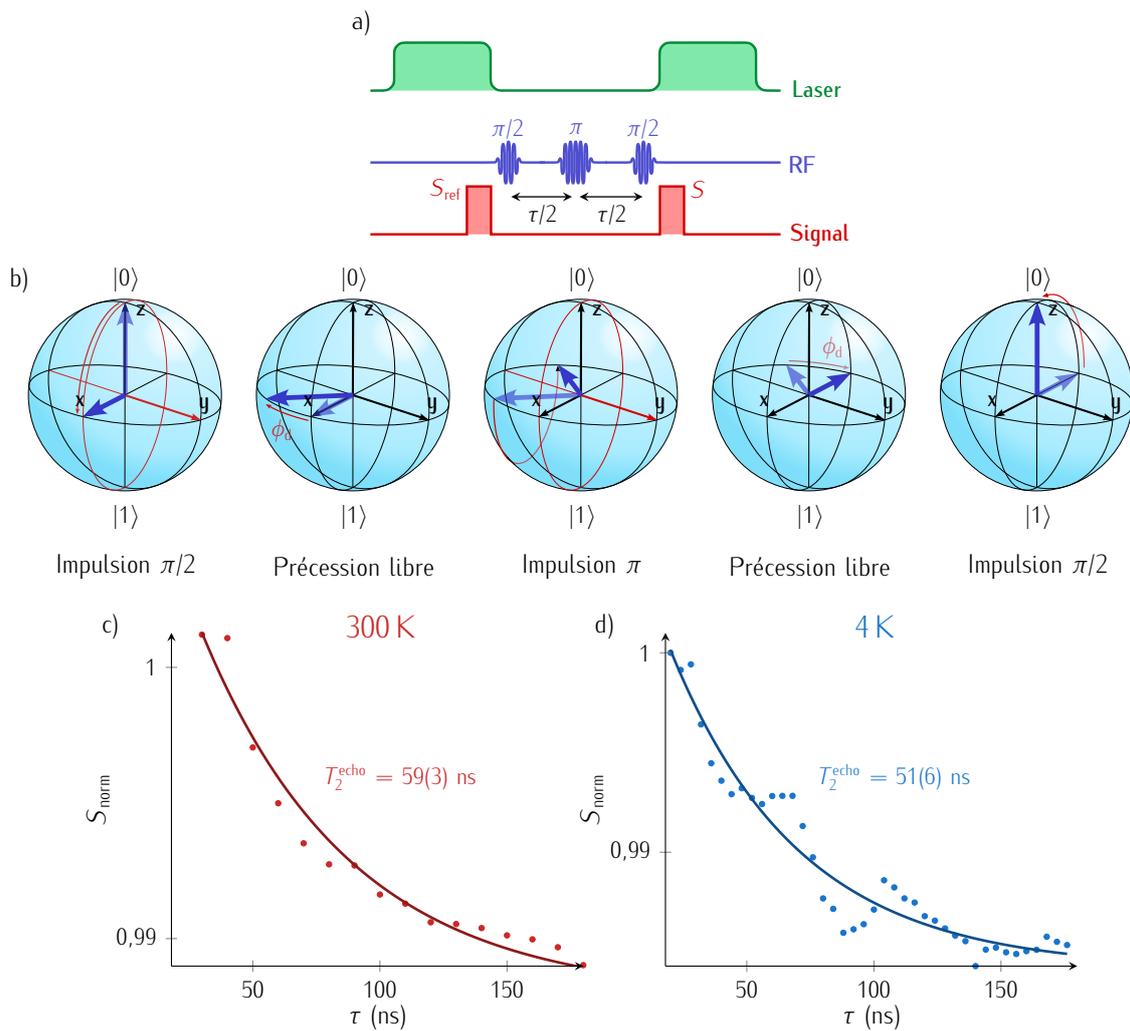


FIGURE 3.19 – (a) Séquence d'écho de spin permettant de mesurer le temps de cohérence T_2^{echo} . (b) Représentation dans la sphère de Bloch de l'état de spin du système pendant l'étape de manipulation. Lors de la précession libre, le système acquiert une phase caractérisée par l'angle ϕ_d . (c, d) Mesure du T_2 pour le cristal de $h^{10}\text{BN}$ (c) à température ambiante et (d) à température cryogénique. Les données expérimentales sont ajustées par une exponentielle décroissante (lignes pleines).

figure 3.19 (b) se compose tout d'abord d'une première impulsion $\pi/2$, qui amène le système dans une superposition cohérente. Ensuite, pendant un temps $\tau/2$, le système évolue librement, effectuant une précession et accumulant un déphasage. Afin de compenser ce déphasage, une impulsion π suivie d'un second temps de précession libre $\tau/2$ est appliqué. Ainsi, le déphasage accumulé lors de la première période de précession sera compensée par celui accumulé lors de la seconde période de précession. Enfin, une dernière impulsion $\pi/2$ et l'impulsion de lecture permettent d'extraire l'état de spin du système. Cette méthode ne permet cependant que de s'affranchir des fluctuations lentes de l'environnement, typiquement plus longues que la séquence d'écho de Hahn.

On peut voir sur la figure 3.19 (c) la mesure du temps de cohérence T_2^{echo} à température ambiante. L'ajustement du signal de photoluminescence par une décroissance exponentielle permet d'en extraire un temps de cohérence $T_2^{\text{echo}} = 59(3)$ ns, ce qui est légèrement plus élevé que le temps de cohérence transverse T_2^* , mais qui reste court. A titre de comparaison, le temps de cohérence d'un ensemble de centres NV dans du diamant peut atteindre quelques centaines de μs à température ambiante [233][234].

[233] CHILDRESS
et al., Science, (2006)

[234] BALASUBRAMANIAN
et al., Nature
Materials, (2009)

J'ai aussi effectué une mesure du temps de cohérence T_2^{echo} à température cryogénique. On constate sur la figure 3.19 (d) que la mesure du temps de cohérence à 4 K montre un résultat proche de celui à température ambiante. Ce résultat nous confirme que le T_2^{echo} n'est pas limité par le temps de relaxation T_1 . De manière générale, la décohérence des défauts de spin dans un cristal massif est dominée par les fluctuations magnétiques produite par le bain de spin. Ces impuretés paramagnétiques peuvent être associées à des spin électroniques ou à des spins nucléaires. Dans le paragraphe suivant, je vais étudier l'origine de la décohérence des centres V_{B}^- dans les cristaux de hBN.

Origine du temps de décohérence

Afin d'étudier l'impact du bain de spin nucléaire sur le temps de cohérence des centres V_{B}^- , une analyse théorique en collaboration avec Viktor Ivady et Adam Gali a été menée en utilisant la méthode gCCE (pour "generalized Cluster Correlation Expansion") [235][236].

[235] YANG et LIU, Physical
Review B, (2008)

[236] ONIZHUK et al., PRX
Quantum, (2021)

De manière générale, l'étude de la cohérence des défauts de spin à l'état solide se fait en négligeant le terme de contact de Fermi dans l'interaction hyperfine [237]. Cette approximation est valable dans le cas de défauts de spin localisés, avec très

peu de spins nucléaires dans les sites voisins du réseau cristallin, comme c'est le cas par exemple pour le centre NV du diamant. Cependant, dans le cas du hBN, chaque site du réseau cristallin est occupé par un spin nucléaire de ^{14}N , ^{11}B ou ^{10}B . Comme nous allons le voir par la suite, ce terme d'interaction hyperfine de contact ne peut donc pas être négligé.

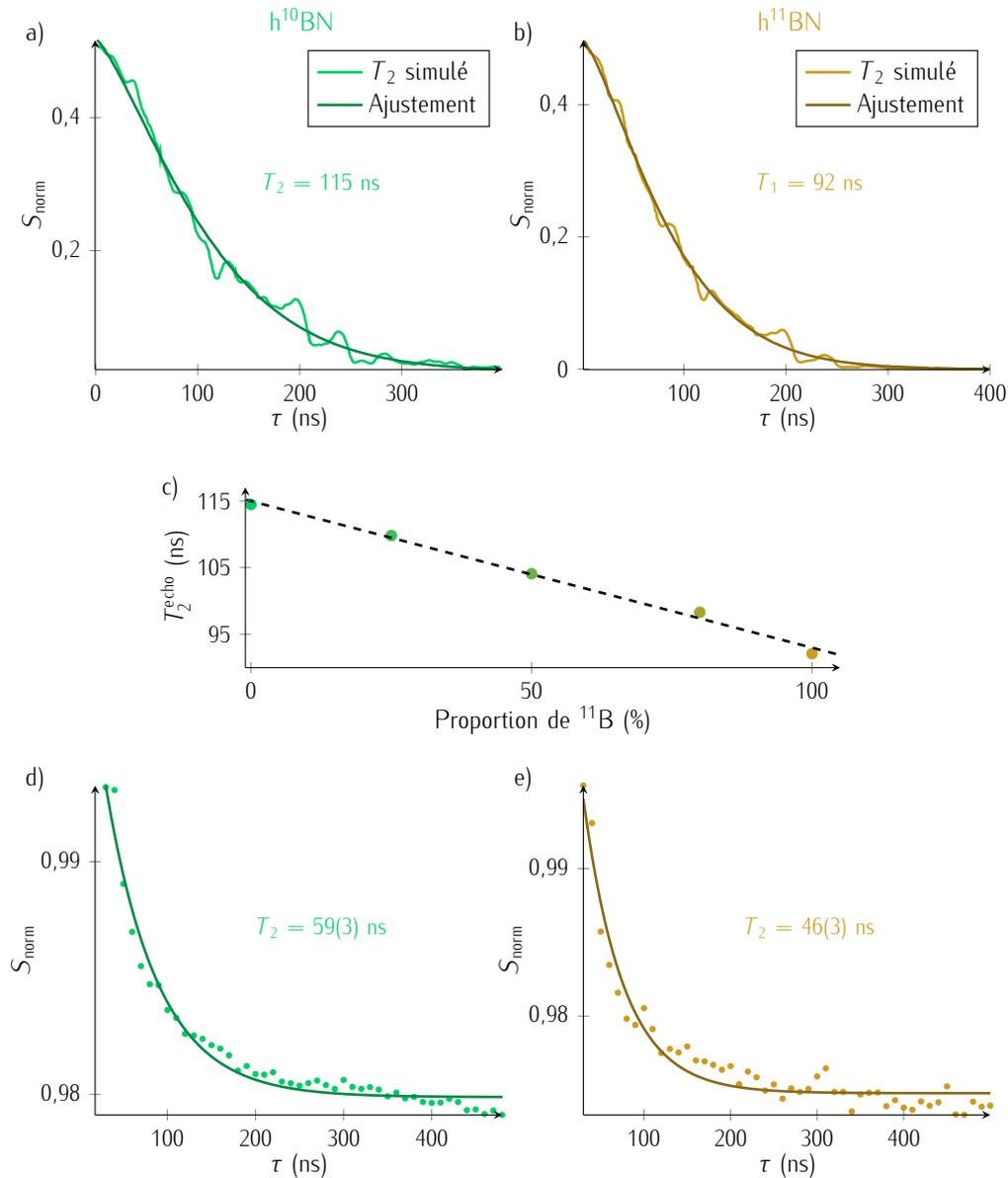


FIGURE 3.20 – (a, b) Courbes théoriques du temps T_2^{echo} calculées dans le cas d'un cristal (a) de $h^{10}\text{BN}$ et (b) de $h^{11}\text{BN}$. (c) Calcul du temps T_2^{echo} en fonction de la proportion de l'isotope ^{11}B . La ligne noire pointillée est un ajustement linéaire. (d, e) Mesures du T_2^{echo} pour le cristal de (d) $h^{10}\text{BN}$ et (e) $h^{11}\text{BN}$. Les données expérimentales sont ajustées par une exponentielle décroissante (lignes pleines).

Le temps de cohérence T_2^{echo} simulé en ne considérant pas le terme d'interaction hyperfine de contact conduit à une valeur de $23 \mu\text{s}$, ce qui ne correspond pas du tout à la valeur expérimentale. En intégrant l'interaction de contact et les composantes du tenseur hyperfin calculé par méthode *ab-initio*, le temps de cohérence T_2^{echo} simulé donne une valeur caractéristique de 115 ns pour le cristal de h^{10}BN [Fig. 3.20 (a)]. Ce résultat, proche de la valeur expérimentale mesurée, montre l'importance du terme d'interaction hyperfine de contact dans le processus de décohérence des centres V_{B}^- .

De plus, il est intéressant de noter qu'une légère différence est attendue, en fonction du contenu isotopique du hBN [Fig. 3.20 (b, c)]. Cette légère différence entre les deux isotopes s'explique par le rapport gyromagnétique plus faible du ^{10}B ($\sim 2.9 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ contre $\sim 8.6 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le ^{11}B), qui se traduit par une interaction hyperfine de contact plus faible et donc une augmentation du temps de cohérence T_2^{echo} .

Le temps de cohérence T_2^{echo} a également été mesuré pour le cristal de h^{11}BN . La comparaison des résultats entre les cristaux de h^{10}BN et h^{11}BN est montrée sur la figure 3.20 (d, e). On peut tout d'abord constater que le contenu isotopique du cristal a effectivement une influence sur le temps de cohérence T_2^{echo} , avec une valeur pour le cristal de h^{11}BN , de $T_2^{\text{echo}} = 46(3) \text{ ns}$, plus faible que celle du cristal de h^{10}BN , $T_2^{\text{echo}} = 59(3) \text{ ns}$. Cependant, on remarque que les temps de cohérence T_2^{echo} mesurés sont deux fois plus courts que les prédictions théoriques. Cette différence pourrait être expliquée en prenant en compte d'autres sources de décohérence que les spins nucléaires, telles que la présence de spins électroniques dans le matériau.

3.2.5 *Relaxation croisée avec des impuretés paramagnétiques $S = 1/2$*

Nous avons vu d'une part, que l'irradiation neutron du cristal de h^{10}BN générait des atomes interstitiels de ^7Li et de ^4He par la fission du ^{10}B et que d'autre part, les collisions entre les neutrons et le réseau cristallin produisait aussi des défauts par l'éjection des atomes. Tout ceci fait du cristal de h^{10}BN irradié par neutron un terreau fertile pour l'apparition de défauts ponctuels. Récemment, la présence de défaut paramagnétiques de spin $S = 1/2$ a été identifiée dans des cristaux de hBN irradiés aux neutrons [238][239][240] et certains ont été identifiés comme des centres $N_{\text{B}}V_{\text{N}}$ et $C_{\text{N}}V_{\text{B}}$.

[238] TOLEDO
et al., Physical Review
B, (2018)

Pour sonder la présence de tels défauts de spin $S = 1/2$ dans le voisinage des centres V_B^- , j'ai mesuré son temps de relaxation longitudinal T_1 en fonction du champ magnétique appliqué suivant l'axe c . Comme schématisé sur la [figure 3.21](#) (a), la transition de l'état fondamental du centre V_B^- entre les niveaux de spin $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = -1\rangle$ peut être amenée en résonance avec la transition $|m_S = -1/2\rangle \rightarrow |m_S = +1/2\rangle$ d'un défaut ponctuel de spin $S = 1/2$. Dans ce cas, un processus de relaxation croisée doit conduire à une réduction du temps de relaxation T_1 des centres V_B^- . Ce phénomène est attendu pour un champ magnétique $B_{\text{res}} = D/2 \gamma_e = 62,5 \text{ mT}$.

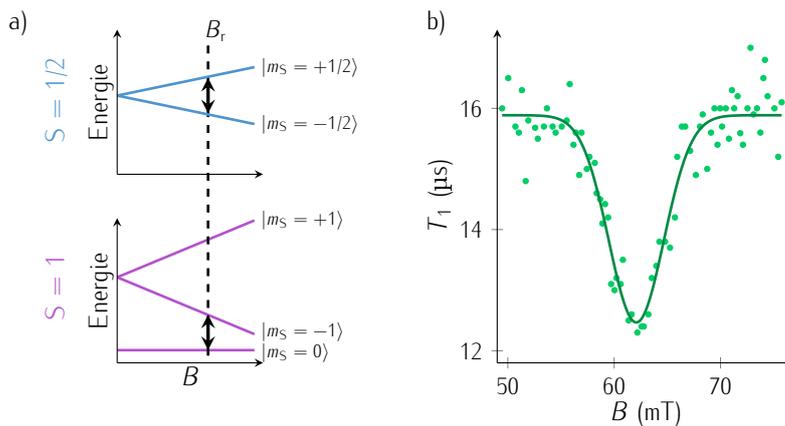


FIGURE 3.21 – (a) Schéma de l'évolution des niveaux d'énergie de l'état fondamental du centre V_B^- (violet) et d'un défaut de spin $S = 1/2$ (bleu), en fonction du champ magnétique appliqué. autour de $B \sim 62,5 \text{ mT}$, les transition $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_S = -1\rangle$ et $|m_S = -1/2\rangle \rightarrow |m_S = +1/2\rangle$ entrent en résonance, conduisant à un processus de relaxation croisée. (b) Dépendance du T_1 en fonction du champ magnétique appliqué. Une chute du T_1 apparaît autour des 62 mT. Les données sont ajustée par une fonction gaussienne.

L'évolution du temps T_1 en fonction du champ magnétique est tracé sur la [figure 3.21](#) (b). On observe bien une chute du T_1 centrée à 62,5 mT, comme attendu. Ce résultat démontre la présence de défaut paramagnétiques de spin $S = 1/2$ à proximité des centres V_B^- . La différence entre les valeurs de T_2^{echo} mesurées et les prédictions théoriques peut être expliqué par cette source additionnelle de fluctuations magnétiques.

La chute du temps de relaxation T_1 due à la relaxation croisée résultant d'un phénomène d'origine dipolaire, elle ne devrait pas être dépendante de la température. Le contraste de la courbe tracée sur la [figure 3.21](#) (b) devrait donc être bien supérieur pour une mesure à température cryogénique, car le temps de relaxation hors résonance serait bien plus élevé.

Ainsi, j'ai effectué une mesure du temps de relaxation T_1 à résonance entre les transitions $|m_S = -1/2\rangle \rightarrow |m_S = +1/2\rangle$ et $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_S = -1\rangle$, à température cryogénique. Étant donné qu'à température cryogénique, le paramètre de clivage axial est légèrement supérieur ($D_{V_B^-}(4\text{ K}) \sim 3,6\text{ GHz}$), le champ magnétique nécessaire permettant d'apporter le système à résonance entre les transitions $|m_S = -1/2\rangle \rightarrow |m_S = +1/2\rangle$ et $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_S = -1\rangle$ est lui aussi modifié, à $B_{\text{res}}(4\text{ K}) = 66\text{ mT}$. On peut constater sur la [figure 3.22](#) que le temps de relaxation T_1 au niveau de la relaxation croisée est mesuré à $2,5(3)\text{ ms}$, bien au dessus des $\sim 12\text{ }\mu\text{s}$ mesurés à température ambiante. L'origine de cette modification du temps de relaxation n'est malheureusement pas encore bien définie et est toujours un sujet d'étude. Elle pourrait être induite par un phénomène de polarisation des spins électroniques $1/2$.

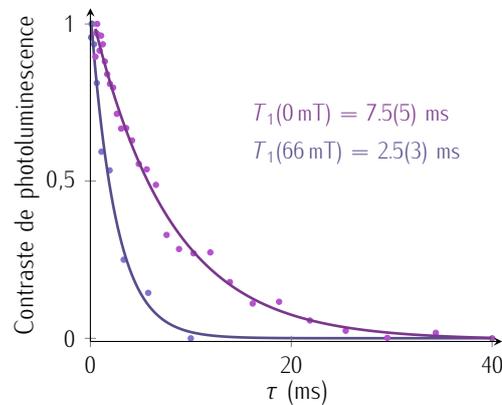


FIGURE 3.22 – Temps de relaxation T_1 mesuré à basse température, en champ nul et sous l'application d'un champ magnétique externe $B_z = 66\text{ mT}$. Pour faciliter la lecture, les deux mesures ont été normalisées.

Dans cette partie, j'ai étudié les propriétés de cohérence d'ensembles de centres V_B^- dans les cristaux mono-isotopiques de $h^{10}\text{BN}$ et $h^{11}\text{BN}$. J'ai tout d'abord montré que le temps de relaxation longitudinal $T_1 \sim 16\text{ }\mu\text{s}$ ne dépend pas de l'enrichissement isotopique des cristaux et est principalement gouverné par les interactions spin-phonons. J'ai ensuite mis en évidence, grâce à des mesures expérimentales et des calculs *ab-initio*, un temps de cohérence T_2^{echo} court ($\sim 100\text{ ns}$), principalement limité par le bain de spins nucléaires. Enfin, j'ai démontré la présence d'impuretés paramagnétiques, associées à des spins électroniques $S = 1/2$, en observant des processus de relaxation croisée avec les centres V_B^- . Dans la prochaine et dernière partie de ce chapitre, je vais m'intéresser à la structure électronique du centre V_B^- et à la détection de la résonance magnétique de son niveau excité.

3.3 Etude détaillée des signaux de résonance magnétique associés au centre V_B^- dans hBN

3.3.1 Une structure complexe de niveaux électroniques

Tout comme nous avons pu constater que la structure hyperfine du centre V_B^- est complexe, sa structure électronique semble l'être tout autant. Quand bien même les calculs *ab-initio* reproduisent avec succès les propriétés de spin du niveau fondamental observées expérimentalement [205], la structure électronique du niveau excité est beaucoup plus complexe à calculer et la dynamique des cycles optiques n'est pas encore bien déterminée. La figure 3.23 représente cette complexité et est adaptée des références [205][219], montrant les nombreux états triplets et singulets du centre V_B^- , ainsi que leurs couplages responsables de l'émission de photoluminescence dépendante de l'état de spin. Sous excitation laser, l'état triplet du niveau fondamental $^3A_2'$ est principalement promu vers l'état triplet du niveau excité $^3E'$. Cet état relaxe ensuite rapidement vers un état triplet de plus basse énergie $^3E''$ [205]. L'émission de photoluminescence du centre V_B^- est actuellement attribuée à la relaxation radiative de cet état vers le niveau fondamental, avec une raie zéro-phonon typique

[205] Ivády et al., npj Computational Materials, (2020)

[219] REIMERS et al., Physical Review B, (2020)

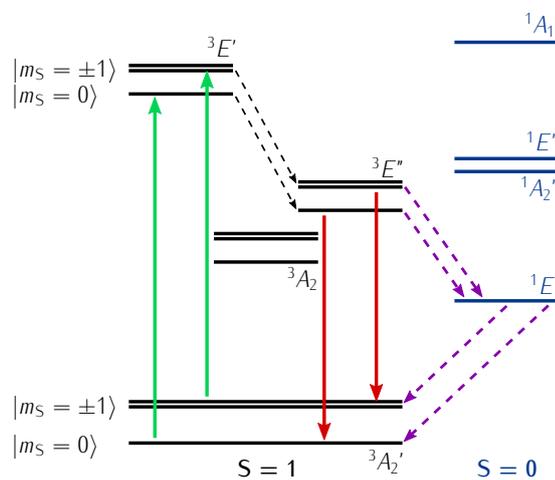


FIGURE 3.23 – Structure électronique du centre V_B^- , avec à gauche les états triplets et à droite les états singulets. Les transitions impliquées dans l'émission de photoluminescence dépendante de l'état de spin sont indiquées par des flèches. Les flèches pleines et pointillées représentent respectivement les transitions optiques radiatives et non-radiatives. Ce schéma est une adaptation des modèles présentés dans les références [205][219], considérant une symétrie D_{3h} .

[241] QIAN *et al.*, Nano Letters, (2022)
 [205] LVÁDY *et al.*, npj Computational Materials, (2020)
 [219] REIMERS *et al.*, Physical Review B, (2020)

à 770 nm [241]. Le rendement quantique de cette transition est cependant très faible ($\sim 0.03\%$ d'après les références [205][219]), la quasi-totalité de la relaxation se faisant par conversion inter-système non-radiative et ne conservant pas le spin, via l'état singulet $^1E'$ métastable. Je vais par la suite chercher à détecter le signal de résonance magnétique de cet état triplet du niveau excité dans le cristal de $h^{10}BN$.

3.3.2 Détection de la résonance magnétique de spin de l'état triplet du niveau excité

Modification du spectre de résonance magnétique du centre V_B^- à basse température

Un spectre de résonance magnétique typique, pris à température ambiante entre 0.4 et 8 GHz et montré sur la figure 3.24. Ce spectre ne montre que le signal de résonance magnétique du niveau fondamental du centre V_B^- , comme déjà décrit dans les parties précédentes, avec ses constantes caractéristiques $D_{gs}(300\text{ K}) = 3,47\text{ GHz}$ et $E_{gs}(300\text{ K}) = 57\text{ MHz}$. L'absence de signal de résonance magnétique de l'état triplet du niveau excité peut s'expliquer par une excitation radio-fréquence insuffisante. En effet, le système ne restant qu'un temps limité dans son niveau excité ($T_{ex} \sim 1\text{ ns}$), il faut réussir à induire les oscillations de Rabi entre les états $|m_S = 0\rangle$ et

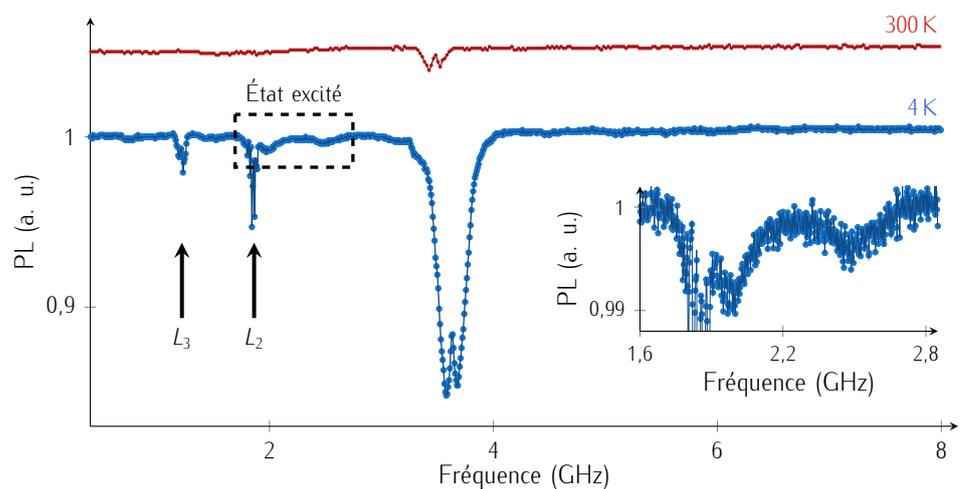


FIGURE 3.24 – Spectre de résonance magnétique à température ambiante (rouge) et cryogénique (bleu) sans application de champ magnétique externe. L'insert est un zoom sur la résonance magnétique de spin de l'état triplet de spin $^3E''$ du niveau excité. Les données sont normalisées et décalées verticalement pour des raisons de lisibilité.

$|m_S = \pm 1\rangle$ du niveau excité, avant qu'il ne relaxe. Cependant, nous avons vu au § 3.2.1 que la photophysique du centre V_B^- changeait à basse température. En particulier, le temps de vie du niveau excité augmente, ce qui pourrait permettre d'observer le signal de résonance magnétique de spin de l'état triplet du niveau excité, à basse température. Pour ce faire, je vais effectuer une spectroscopie détaillée du spectre de résonance magnétique du centre V_B^- , à température cryogénique et sur une large gamme de fréquences.

Le spectre de résonance magnétique mesuré à basse température est tracé sur la figure 3.24, en bleu. Ce spectre n'est pas du tout le même que celui enregistré à température ambiante. En plus des modifications de la raie correspondant au niveau fondamental du centre V_B^- expliquées au § 3.2.1, on observe un couple de raies faiblement contrastées autour de 2,2 GHz ainsi que deux raies fines additionnelles, que l'on nommera L_2 et L_3 . Ces deux raies additionnelles seront traitées ultérieurement, au § 3.3.3. Je vais tout d'abord me concentrer sur la raie faiblement contrastée à 2,2 GHz.

Résonance magnétique du niveau excité du centre V_B^-

Les deux raies faiblement contrastées observées autour de 2,2 GHz ont récemment été attribuées à la résonance magnétique du centre V_B^- dans son niveau excité [242][243][244][227]. Comme on l'a vu au § 3.3.1, le niveau excité du centre V_B^- est un état triplet de spin 3E . En considérant le spin électronique du centre V_B^- dans son niveau excité, l'Hamiltonien décrivant le système s'écrit alors

$$\mathcal{H}_{es}/h = D_{es}S_Z^2 + \frac{\mu_B g_{es}}{h} B_Z S_Z + \gamma_e (B_X S_X + B_Y S_Y) + E_{es}(S_X^2 - S_Y^2), \quad (3.31)$$

avec D_{es} et E_{es} les composantes de clivage axial et transverse, μ_B le magnéton de Bohr et g_{es} le facteur de Landé du niveau excité.

Un ajustement des données expérimentales de la figure 3.24 par deux fonctions gaussiennes me permet d'extraire $D_{es}(4\text{ K}) = 2,22(1)\text{ GHz}$ et $E_{es}(4\text{ K}) = 254(4)\text{ MHz}$. De plus, j'en extrais aussi une largeur à mi-hauteur $w_0 = 270\text{ MHz}$, limitée par le temps de vie de l'état excité mesuré précédemment (cf § 3.2.1), avec $w_0 \sim (2T_{ex})^{-1}$.

Alors que nous réalisons cette étude, plusieurs autres groupes ont publié des résultats similaires [242][243][244][227]. Il a notamment été démontré que le facteur de Landé du niveau excité du centre V_B^- est $g \sim 2$. Bien que je ne sois parvenu qu'à détecter le signal de la résonance magnétique de l'état triplet excité à température cryogénique, ces études ont démontré que ce signal peut également être détecté à

[242] Yu et al., Nano Letters, (2021)

[243] MATHUR et al., Nature Communications, (2022)

[244] BABER et al., Nano Letters, (2022)

[227] Mu et al., Physical Review Letters, (2022)

[242] Yu et al., Nano Letters, (2021)

[243] MATHUR et al., Nature Communications, (2022)

[244] BABER et al., Nano Letters, (2022)

[227] Mu et al., Physical Review Letters, (2022)

300 K, grâce à des systèmes d'excitation radio-fréquence optimisés [242][243][244][227]. En effet, comme déjà évoqué au § 3.1.3, l'antenne radio-fréquence que j'utilise n'est pas adaptée à un axe de quantification du spin suivant l'axe c . Le temps de vie du niveau excité à température ambiante étant très court (1 ns), je n'induis pas assez de transfert de populations par mon excitation radio-fréquence pour observer un contraste suffisant.

Connaissant les paramètres de clivage axial D_{gs} et D_{es} , ainsi que leurs facteurs de Landé ~ 2 , je peux ensuite calculer les champs magnétiques correspondants à l'anti-croisement des états de spin $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = -1\rangle$ des niveaux fondamental et excité. Comme expliqué au § 1.1.4, les anti-croisements de niveaux se produisent lorsqu'un champ magnétique est appliqué, tel que l'énergie de l'état $|m_S = -1\rangle$ soit égale à l'énergie de l'état $|m_S = 0\rangle$ [Fig. 3.25 (a)]. Dans le cas du centre V_B^- , ces croisements de niveaux se produisent à 129 mT pour le niveau fondamental et 79 mT pour le niveau excité.

La figure 3.25 (b) montre la variation d'intensité de photoluminescence en fonction du champ magnétique appliqué suivant l'axe c . Deux chutes de photoluminescence sont observées aux alentours de ces anti-croisements. En effet, le mélange entre les états de spin $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = -1\rangle$ mène à une diminution globale de la photoluminescence émise par le centre V_B^- . Ce type de croisement de niveaux peut être utilisé dans des protocoles de polarisation des spins nucléaires des trois atomes de ^{14}N voisins [245]. On note de plus la présence d'un épaulement à 62 mT, correspondant à la relaxation croisée entre les centres V_B^- et les défauts paramagnétiques de spin $S = 1/2$, comme expliqué au § 3.2.5.

[245] GAO et al., Nature Materials, (2022)

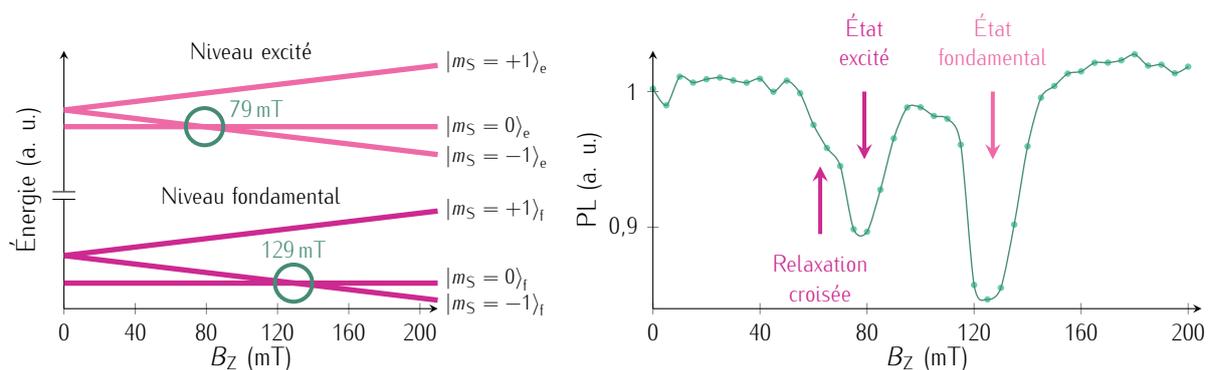


FIGURE 3.25 – (a) Evolution de l'énergie des états de spin des niveaux fondamental ($|m_S\rangle_f$) et excité ($|m_S\rangle_e$) en fonction du champ B_Z appliqué. (b) Émission de photoluminescence en fonction du champ magnétique B_Z appliqué suivant l'axe c .

3.3.3 *Processus d'absorption à n photons*

Revenons maintenant aux lignes visibles à 4 K autour de 1,8 et 1,2 GHz [Fig. 3.24]. Ces lignes ne sont pas encore reportées dans la littérature et seront donc nommées par la suite L_2 et L_3 . On peut tout d'abord se demander si ces nouvelles lignes sont la conséquence d'un défaut de spin optiquement actif autre que le centre V_B^- . Je regarde donc tout d'abord si leur apparition est accompagnée de raies supplémentaires dans le spectre d'émission de photoluminescence. La figure 3.26 montre cependant que les spectres d'émission de photoluminescence pris à 300 K et 4 K sont identiques. L'apparition de ces lignes n'est donc pas liée à une raie d'émission supplémentaire évidente dans les spectres d'émission de photoluminescence, ce qui suggère que ces lignes sont liées au centre V_B^- .

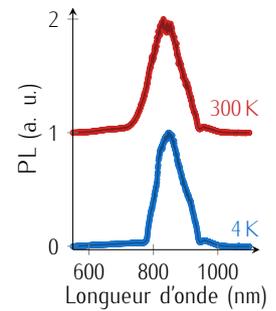


FIGURE 3.26 : Spectres d'émission de photoluminescence à 300 et 4 K.

Analyse des propriétés optiques et de spin

Je rappelle que, comme indiqué au § 3.3.1, la structure de niveaux électroniques du centre V_B^- est complexe. Ainsi, une seconde question que l'on pourrait se poser, est de savoir si ces lignes correspondent à l'un des nombreux états triplet des niveaux fondamental ou excité du centre V_B^- . Une expérience simple permettant de déterminer si un état est un triplet de spin, est d'appliquer un champ magnétique suivant son axe de quantification. Dans le cas d'un état triplet, par effet Zeeman, les résonances f_- et f_+ se séparent alors, de façon symétrique.

L'évolution des spectres de résonance magnétique en fonction du champ magnétique appliqué suivant l'axe c est tracé sur la figure 3.27 (a). La fréquence de transition $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_S = -1\rangle$ du niveau fondamental du V_B^- subit un décalage linéaire correspondant à un facteur de Landé $g \sim 2$. Par ailleurs, les lignes L_2 et L_3 se séparent en deux branches, qui se décalent linéairement de manière *symétriques*. Le comportement des lignes L_2 et L_3 correspond donc à celui d'états triplets. Ces lignes seront par la suite considérées comme les résonances magnétiques de deux états triplets de spin, avec un axe de quantification suivant l'axe c . Leur contraste semble varier en fonction de la valeur du champ magnétique appliqué, ce qui pourrait être dû à des propriétés intrinsèques ou tout simplement à une variation de la transmission par l'antenne de l'excitation micro-onde pour certaines fréquences. On constate de plus, que l'évolution de la position de ces résonances en fonction du champ magnétique appliqué B_z n'est pas identique à celle du niveau fondamental

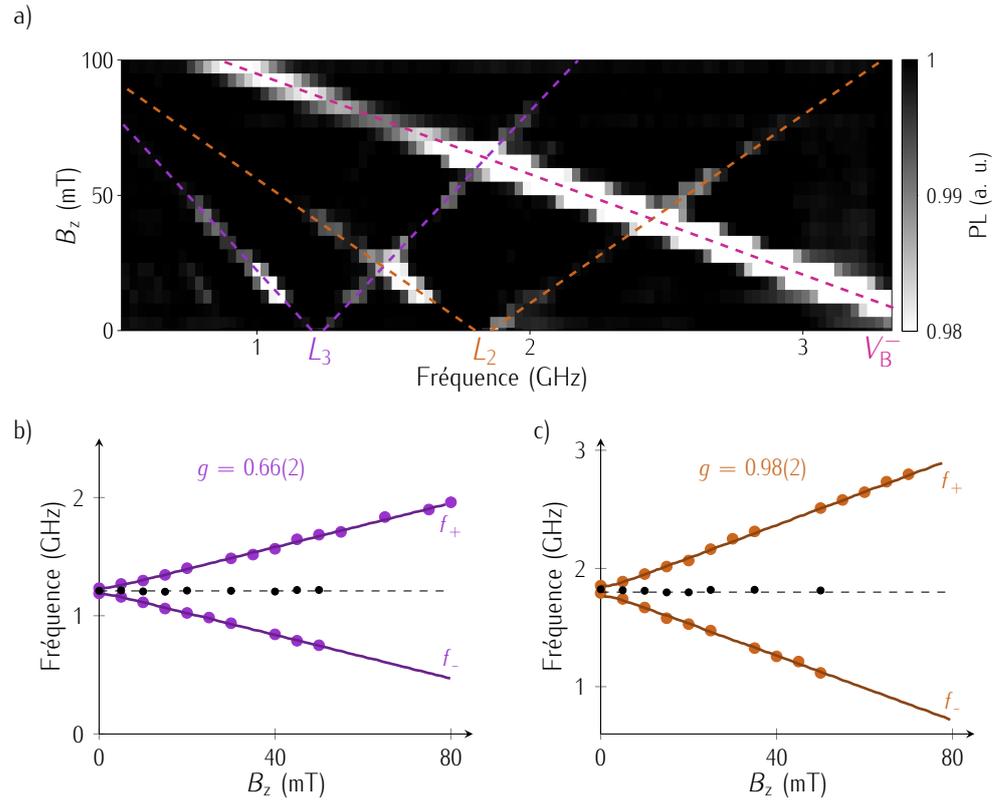


FIGURE 3.27 – (a) Spectres de résonance magnétique en fonction du champ magnétique appliqué suivant l’axe c à 4 K. Les lignes pointillées violettes et marrons représentent respectivement la position des lignes L_2 et L_3 . (b, c) Position des fréquences de transition f_{\pm} pour la ligne L_3 (b) et L_2 (c). Les points noirs sont la moyenne entre les deux fréquences et les lignes pleines sont un ajustement des données en utilisant l’équation (3.32).

du centre $V_{\bar{B}}$. Comme nous allons le voir, cette différence est liée à leur facteur de Landé inférieur à 2.

En ne considérant que le spin électronique de ces états triplets sous l’influence d’un champ magnétique externe appliqué suivant l’axe c , l’évolution de la position des fréquences de résonance en fonction du champ magnétique B_Z appliqué est décrite par la relation

$$f_{i,\pm} = D_i \pm \sqrt{(\gamma_i B_Z)^2 + E_i^2}, \quad (3.32)$$

où $i = 2, 3$ est l’index permettant d’identifier les lignes L_2 et L_3 . Les évolutions des fréquences en fonction du champ magnétique appliqué de L_2 et L_3 sont tracées sur la figure 3.27 (b, c) et sont ajustées par l’équation (3.32). J’en extrais tout d’abord leurs composantes de clivage axiales $D_2 = 1,81(100)$ GHz et $D_3 = 1,21(100)$ GHz, ainsi que leurs composantes de clivage transverse, $E_2 = 40(10)$ MHz et $E_3 = 22(5)$ MHz.

De plus, j'en déduis aussi un facteur de Landé réduit, respectivement $g_2 = 0,98(2)$ et $g_3 = 0,66(2)$, pour les lignes L_2 et L_3 .

Je vais maintenant réaliser une expérience qui me permettra de déterminer si ces raies additionnelles proviennent du niveau fondamental du centre V_B^- . Pour ce faire, j'ai tout d'abord mesuré un spectre d'émission de photoluminescence de manière standard. Ce spectre comprend les contributions de tout ce qui pourrait émettre un signal de photoluminescence sous l'illumination du laser vert, que ce soit les différents états de spin du centre V_B^- , ou même de la photoluminescence parasite n'étant pas apparentée au centre V_B^- . J'ai ensuite enregistré un spectre de photoluminescence similaire, tout en appliquant une excitation radio-fréquence résonante avec l'une des transitions L_2 , L_3 ou celle du niveau fondamental du centre V_B^- . Ainsi, en soustrayant les spectres enregistrés avec et sans l'application de cette excitation radio-fréquence, je ne conserve que la contribution liée à la transition résonante [Fig. 3.28 (a)].

On peut observer sur la figure 3.28 (b) les trois spectres différentiels normalisés, correspondant à l'une des trois fréquences de résonance, entre les lignes L_2 , L_3 ou le niveau fondamental du centre V_B^- . Ces trois spectres sont rigoureusement identiques,

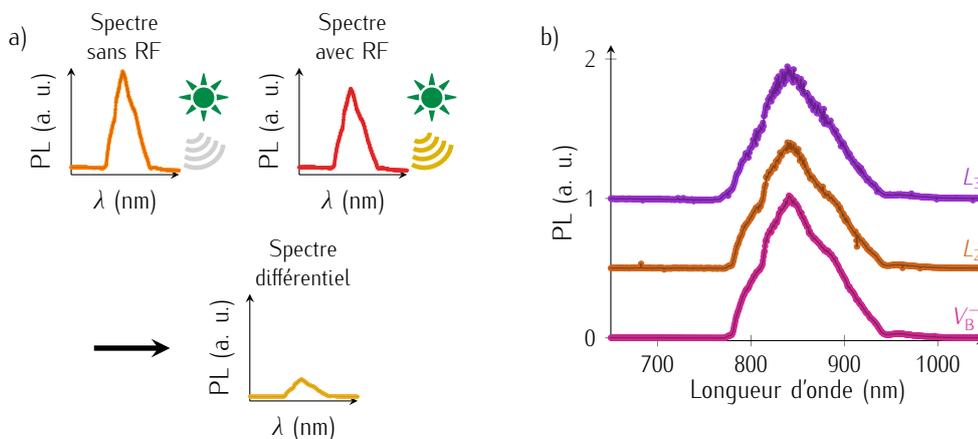


FIGURE 3.28 – (a) Un premier spectre d'émission de photoluminescence de référence est mesuré, sans appliquer d'excitation radio-fréquence. Un second spectre est ensuite mesuré, avec cette fois une excitation radio-fréquence résonante avec l'une des transitions correspondant au centre V_B^- ou à l'une des lignes L_2 ou L_3 . Le spectre différentiel est ensuite calculé, ne comprenant que la contribution du spectre d'émission de photoluminescence correspondante à la transition choisie. (b) Spectres différentiels pour une excitation radio-fréquence résonante avec l'état fondamental du centre V_B^- (rose), la ligne L_2 (marron) et la ligne L_3 (violette). Les spectres sont normalisés et décalés verticalement afin de faciliter la lecture.

ce qui suggère que ces raies de résonances magnétiques à 1,2 et 1,8 GHz sont liées au niveau fondamental du centre V_B^- .

Afin de confirmer ce résultat, je vais maintenant étudier la structure hyperfine de ces lignes L_2 et L_3 et la comparer à celle du niveau fondamental du centre V_B^- . Pour rappel, comme illustré sur la [figure 3.29 \(a\)](#), la structure hyperfine du niveau fondamental du centre V_B^- est constituée de sept raies. L'ajustement des données par une somme de sept fonctions gaussiennes me permet d'en extraire une constante hyperfine typique de $\mathcal{A}_{\text{hf}} = 44,6(2)$ MHz, ainsi qu'une largeur à mi-hauteur des raies hyperfines de ~ 40 MHz. Pour avoir accès aux structures hyperfines des lignes L_2 et L_3 , j'ai mesuré un spectre de résonance magnétique, sous l'application d'un champ magnétique externe $B_z = 15$ mT [[Fig. 3.29 \(b\)](#)]. La structure hyperfine de la ligne L_2 se distingue clairement, similairement à la [figure 3.29 \(a\)](#), on discerne sept raies. Un ajustement des données expérimentales me permet d'extraire d'une part, une séparation typique des lignes hyperfines de $\mathcal{A}_{\text{hf}, 1} = 21,9(1)$ MHz, ainsi qu'une largeur à mi-hauteur ~ 10 MHz. La structure hyperfine de la ligne L_3 est, quant à elle, plus complexe à interpréter. Sa structure hyperfine n'est pas aussi clairement définie que pour la ligne L_2 . En ne considérant que la branche supérieure, on peut cependant en extraire une constante hyperfine $\mathcal{A}_{\text{hf}, 2} = 19(1)$ MHz.

Les paramètres caractéristiques D , E , g et \mathcal{A} de la résonance magnétique du centre V_B^- et des lignes L_2 et L_3 sont regroupées dans le [tableau 3.1](#). Une chose est

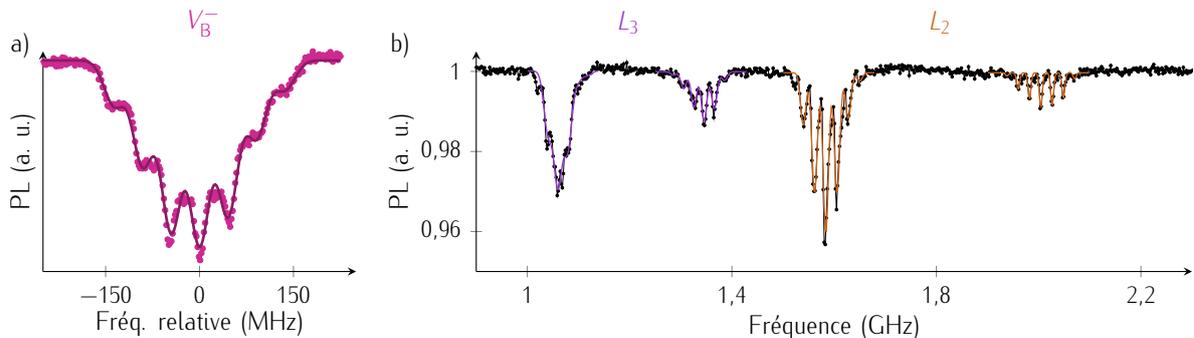


FIGURE 3.29 – (a) Structure hyperfine du niveau fondamental du centre V_B^- . (b) Spectre de résonance magnétique des lignes L_2 et L_3 , permettant d'observer leurs structures hyperfines. Un champ magnétique externe de 15 mT suivant l'axe c a été appliqué pendant la mesure. Les lignes pleines sont des ajustements des données par une somme de sept fonctions gaussiennes.

Transition	D (GHz)	E (MHz)	g	\mathcal{A} (MHz)
GS V_B^-	3.63(1)	62(2)	2	44.6(2)
L_2	1.81(1)	40(10)	0.98(2)	21.9(2)
L_3	1.21(1)	22(5)	0.66(2)	19(1)

TABLE 3.1 – Paramètres des raies de résonance magnétique observées à 4 K, pour l'état fondamental du centre V_B^- et des lignes L_2 et L_3 .

alors frappante, les paramètres de la ligne L_n sont égales à une division par n des paramètres du centre V_B^- ,

$$\left\{ \begin{array}{l} D_n = \frac{D}{n} \\ E_n = \frac{E}{n} \\ g_n = \frac{g}{n} \\ \mathcal{A}_n = \frac{\mathcal{A}}{n} \end{array} \right. \quad (3.33)$$

Le travail d'identification de ces lignes est encore en cours, mais nous pensons qu'elles peuvent être attribuées à des processus d'absorption à photons multiples.

Absorption de photons radio-fréquences multiples par un système à deux niveaux

Des processus d'absorption à photons multiples ont été observés par résonance paramagnétique électronique (RPE) dans des échantillons de GaP:Cr⁺ jusqu'à un ordre 7, à basse température [246]. On peut voir sur la figure 3.30 (a) la transition correspondante à l'absorption d'un photon radio-fréquence unique à 328 mT, ainsi que les transitions additionnelles à 656 et 984 mT, correspondant respectivement à l'absorption de deux et trois photons radio-fréquences. Je vais maintenant expliquer ces processus d'absorption, en commençant par un rappel sur la polarisation du photon.

[246] CLERIAUD et GELINEAU, Phys. Rev. Lett., (1982)

Un photon a deux états de polarisation possibles, avec (i) la polarisation circulaire droite, σ^+ , qui correspond à un moment cinétique orbital $+\hbar$ et un état $|m_j = +1\rangle$ et (ii) la polarisation circulaire gauche, σ^- , qui correspond à un moment cinétique orbital $-\hbar$ et un état $|m_j = -1\rangle$. Ici, m_j correspond à la projection du spin suivant

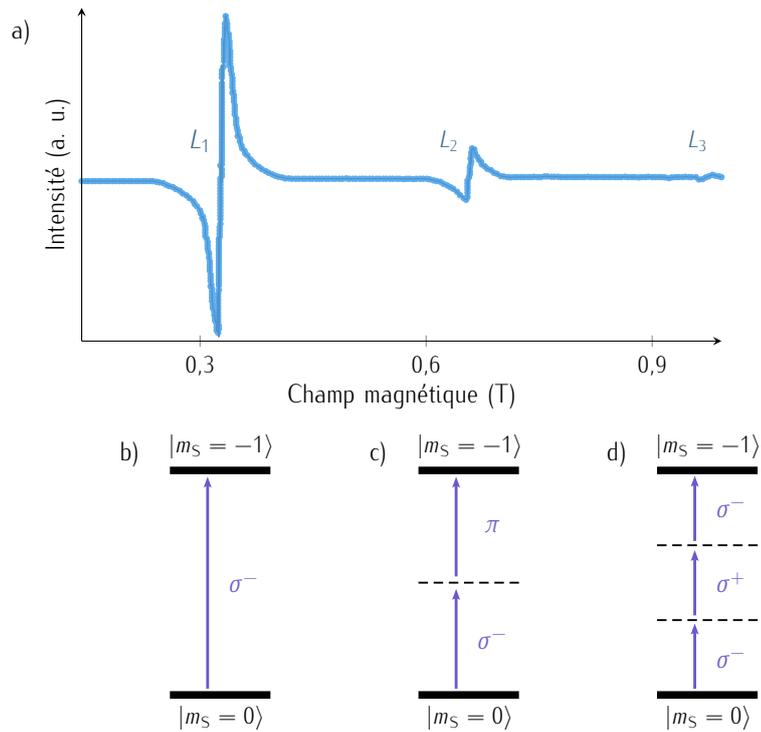


FIGURE 3.30 – (a) Spectre de résonance paramagnétique électronique induit par lumière rouge, d'un échantillon de GaP:Cr⁺. (b-d) Transitions dans un système à deux niveaux composé des états de spin $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = -1\rangle$, considérant l'absorption de (b) un seul photon, (c) deux photons et (d) trois photons.

la direction de propagation du photon. Enfin, un photon π correspond quant à lui à une combinaison linéaire de photons σ^- et σ^+ et est décrit par la fonction d'onde $\frac{1}{\sqrt{2}}\sigma^- + \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma^+$, qui a pour valeur propre $m_J = 0$.

Considérons maintenant un système à deux niveaux, formé par les états de spin $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = -1\rangle$, sous l'application d'une excitation radio-fréquence.

- *Cas de l'absorption d'un photon unique* : lors du processus d'absorption d'un photon, de par la règle de conservation du moment cinétique, le moment cinétique orbital du photon absorbé, décrit par m_J , doit être égal à la variation du spin du système, décrit par Δm_S . Ainsi, pour une transition entre les états de spin $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = -1\rangle$, le système absorbe un photon σ^- , qui correspond à $m_J = -1$ [Fig. 3.30 (b)].
- *Cas de l'absorption de trois photons* : de manière similaire au cas précédent, lors d'un processus d'absorption à plusieurs photons, afin de satisfaire la règle de conservation du moment cinétique, c'est cette fois la somme des moments cinétiques orbitaux des photons absorbés qui doit être égale à la variation du spin du système. Comme représenté sur la figure 3.30 (d), la transition entre

les états de spin $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = -1\rangle$ peut par exemple s'effectuer par l'absorption de deux photons σ^- et d'un photon σ^+ .

- *Cas de l'absorption de deux photons* : dans ce cas, l'absorption de deux photons polarisés circulairement n'est pas possible, car elle mènerait à $\sum m_j = 0, +2$ ou -2 . Afin de satisfaire la règle de conservation du moment cinétique, l'absorption d'un photon π est nécessaire [Fig. 3.30 (c)].

Nous venons de voir que, alors que les transitions impaires peuvent s'effectuer par l'absorption de plusieurs photons σ^\pm , les transitions paires requièrent forcément l'absorption d'au-moins un photon π .

Revenons maintenant à notre ensemble de centres V_B^- . Dans mon cas, j'utilise une antenne radio-fréquence composée d'un fil de cuivre de $25\ \mu\text{m}$, directement positionnée à proximité du cristal de hBN. Les photons absorbés par les centres V_B^- sont à la fois σ^\pm et π , ce qui explique l'observation de la ligne L_2 . De plus, en regardant attentivement la figure 3.27 (a) à basses fréquences, on peut observer des lignes faiblement contrastées supplémentaires, pouvant correspondre aux ordres 4 et 5 [Fig. 3.31]. Il est cependant étonnant d'observer ces raies d'absorption à multiples photons dans les spectres de résonance du centre V_B^- , alors qu'aucun phénomène similaire n'a été observé dans le cas du centre NV.

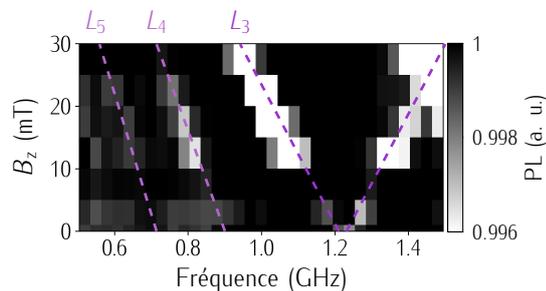


FIGURE 3.31 – Zoom sur les fréquences plus basses de la figure 3.27 (a). On distingue deux lignes supplémentaire, sous la ligne L_3 , correspondant probablement aux ordres 4 et 5.

Conclusion

Dans ce chapitre, je me suis tout d'abord intéressé à l'étude d'un ensemble de défauts, découvert par *Gottscholl et al.* dans des cristaux de hBN, caractérisé par une émission de photoluminescence large centrée autour de $850\ \text{nm}$ et des propriétés magnéto-optiques similaires à celles du centre NV. Grâce à l'étude de sa structure hyperfine dans des cristaux mono-isotopiques de $h^{10}\text{BN}$ et $h^{11}\text{BN}$, j'ai pu identifier

de manière non-ambiguë ce défaut à une lacune de bore chargée négativement, notée V_{B}^- . Je me suis ensuite intéressé aux propriétés de cohérence des ensembles de centres V_{B}^- dans les cristaux de $h^{10}\text{BN}$ et $h^{11}\text{BN}$. J'ai montré que le temps de relaxation longitudinal $T_1 \sim 16 \mu\text{s}$ n'est pas influencé par le dopage isotopique et est principalement gouverné par les interactions spin-phonons. Le temps de cohérence transverse $T_2^{\text{echo}} \sim 50 \text{ ns}$ est quant à lui dominé par le bain de spins nucléaires. J'ai aussi démontré la présence d'impuretés paramagnétiques associées à des spins électroniques $S = 1/2$. Enfin, j'ai sondé l'état triplet $^3E''$ du niveau excité du centre V_{B}^- , à basse température. J'ai détecté son signal de résonance magnétique de spin à 2,2 GHz, par spectroscopie à haute résolution spectrale, et j'ai observé le mélange de ses états de spin $|m_S = 0\rangle$ et $|m_S = -1\rangle$ à son anti-croisement de niveau, vers 79 mT. Enfin, j'ai aussi mis en évidence des processus d'absorption à multiples photons dans son niveau fondamental, en observant jusqu'à ce qui semble être l'ordre cinq. La détermination de l'origine de ce phénomène reste cependant toujours un travail en cours.

En parallèle de ces études fondamentales sur les propriétés du centre V_{B}^- , d'autres groupes ont présentés les premières preuves de principe d'utilisation de centres V_{B}^- comme capteurs quantiques [59][60]. Le hBN étant exfolié jusqu'à la mono-couche de manière routinière et stable chimiquement, le centre V_{B}^- a un fort potentiel dans de futures applications de cartographie d'échantillons magnétiques, de variations de température ou même de champs électriques. Le sujet du chapitre suivant portera sur l'utilisation de flocons exfoliés de $h^{10}\text{BN}$, irradiés par neutrons, pour l'imagerie de flocons de CrTe_2 à température ambiante ainsi que sur l'analyse des performances d'un microscope basé sur ces flocons de hBN.

[59] HEALEY *et al.*, ArXiv e-prints, (2022)

[60] HUANG *et al.*, Nature Communications, (2022)

RÉALISATION D'UN MICROSCOPE À CENTRE V_B^- DANS LE HBN

4.1. Caractérisation de flocons exfoliés de $h^{10}BN$ irradiés par neutrons	140
4.1.1 Création de centres V_B^- dans hBN	140
4.1.2 Sensibilité aux champs magnétiques d'un flocon exfolié de $h^{10}BN$	144
4.2. Imagerie magnétique de flocons exfoliés de $CrTe_2$ par microscopie à centre V_B^-	152
4.2.1 Preuve de principe : capteur composé d'un flocon de $h^{10}BN$ de 85 nm d'épaisseur	152
4.2.2 Amélioration du capteur : cas d'un flocon de $h^{10}BN$ de 15 nm d'épaisseur	160

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié un ensemble de centres V_B^- dans un cristal massif de hBN, qui présente des propriétés magnéto-optiques similaires à celles du centre NV du diamant. En particulier, ce défaut permet une mesure quantitative d'un champ magnétique externe appliqué suivant son axe de quantification, parallèle à l'axe c du cristal massif de hBN, par la détection optique de sa résonance magnétique. De plus, de par le caractère lamellaire de son cristal hôte, cet ensemble de défaut sied parfaitement au développement d'un capteur magnétique bidimensionnel, permettant l'étude *in-situ* de la physique des hétérostructures de van der Waals.

Dans ce chapitre, je vais démontrer une preuve de principe de l'utilisation de flocons exfoliés de hBN contenant des ensembles de centres V_B^- , pour l'imagerie

magnétique d'hétérostructures de van der Waals. Dans une première partie, je vais présenter les travaux de caractérisation de flocons fins de hBN exfoliés (§ 4.1). Dans la seconde partie, je vais me concentrer sur l'imagerie magnétique de flocons de CrTe_2 exfoliés (§ 4.2).

4.1 *Caractérisation de flocons exfoliés de $h^{10}\text{BN}$ irradiés par neutrons*

Dans cette partie, je vais d'abord expliquer la procédure permettant d'obtenir par exfoliation mécanique un flocon de hBN hébergeant un ensemble de centres V_B^- , puis je vais analyser sa sensibilité magnétique.

4.1.1 *Création de centres V_B^- dans hBN*

Je commence par brièvement rappeler comment créer des centres V_B^- dans des couches minces de hBN, pouvant être intégrées dans une hétérostructure de van der Waals.

La création de défauts ponctuels dans un matériau d'intérêt est un procédé bien connu et étudié depuis des décennies, avec de nombreux articles de revue sur le sujet [247][248]. Différentes approches ont été utilisées afin de créer des centres V_B^- dans des flocons exfoliés de hBN.

Une première méthode consiste à utiliser une implantation ionique [58][249][250]. Cette technique consiste à bombarder la surface d'un matériau avec des ions accélérés à des énergies allant de la dizaine à quelques centaines de keV. Les ions vont à la fois endommager le réseau cristallin au moment de l'impact, expulsant des atomes sur leur passage et générant ainsi des lacunes [Fig. 4.1 (a)], mais peuvent aussi se loger dans le cristal, créant des défauts interstitiels. L'implantation d'ions N^+ est par exemple couramment utilisée pour la création de centres NV dans le diamant [247][248] [251]. Il a récemment été démontré que des ensembles de centres V_B^- peuvent également être créés dans hBN par l'implantation de divers ions (Li, Ga, Xe, C, ...) [58][249][250] [Fig. 4.1 (b)]. La caractéristique principale de cette technique est que la profondeur de pénétration de l'ion dépend de l'énergie d'implantation utilisée. Par exemple, pour des ions N^+ , une énergie d'implantation de 30 keV mènera à la création de centres V_B^- à une profondeur de quelques dizaines

[247] ORWA *et al.*, Journal of Luminescence, (2010)

[248] PEZZAGNA *et al.*, New Journal of Physics, (2011)

[58] GOTTSCHOLL *et al.*, Nature Materials, (2020)

[249] KIANINIA *et al.*, ACS Photonics, (2020)

[250] GUO *et al.*, ACS Omega, (2022)

[251] WALDERMANN *et al.*, Diamond and Related Materials, (2007)

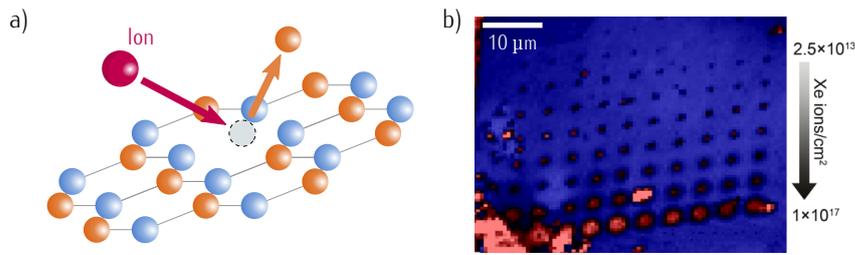


FIGURE 4.1 – Création de centres V_{B}^- par implantation ionique. (a) Un ion (en rouge) va produire une lacune par l'éjection d'un atome de bore (orange). (b) Image par microscopie confocale de zones irradiées par des ions Xe, à différentes doses. Image extraite de la référence [249].

de nm [250]. Ainsi, l'implantation ionique est une technique de surface, ce qui sied bien pour la création de centres V_{B}^- dans des couches minces de hBN. Cependant, cette méthode a plusieurs inconvénients :

- Le processus d'implantation doit être répété après chaque exfoliation, pour chaque nouveau flocon de hBN.
- En ce qui concerne l'intégration du capteur dans une hétérostructure de van der Waals, le processus d'implantation pouvant impacter les propriétés physiques des matériaux composant l'hétérostructure, son assemblage doit impérativement être effectué après l'implantation. Il faudrait donc systématiquement ajouter cette étape supplémentaire d'implantation dans le processus déjà lourd de l'assemblage d'hétérostructures de van der Waals.

Une autre approche, permettant de contourner ces limitations, consiste à produire des centres V_{B}^- dans le volume total du cristal massif de hBN, puis de procéder à l'exfoliation. Ceci peut par exemple être obtenu par irradiation de neutrons. Nous avons pu constater dans le § 3.1.2 que l'irradiation par neutrons thermiques permet de produire de manière efficace des ensembles de centre V_{B}^- dans un cristal massif mono-isotopique de h^{10}BN , d'une part grâce à l'impact entre les neutrons et le réseau cristallin, mais surtout, par transmutation des éléments ^{10}B , via la réaction décrite par l'équation (3.23).

Le cristal que j'utilise dans la suite de ce chapitre est un cristal massif de h^{10}BN irradié par neutrons thermiques à une dose de $2,6 \times 10^{16} \text{ n.cm}^{-2}$. La figure 4.2 montre une carte de distribution de la photoluminescence typique du cristal de h^{10}BN . On y voit une photoluminescence homogène, caractéristique d'un ensemble de centre V_{B}^- . Pour vérifier la présence de centres V_{B}^- dans le volume du cristal massif de h^{10}BN , j'ai enregistré une carte de photoluminescence en profondeur [Fig. 4.3 (a)]. De façon surprenante, on constate que le signal de photoluminescence n'est pas

[250] Guo et al., ACS Omega, (2022)

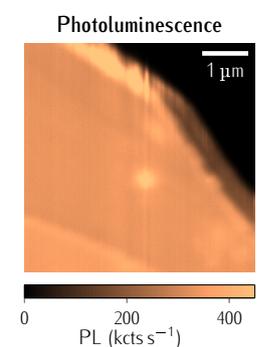


FIGURE 4.2 : Carte de distribution de photoluminescence du cristal massif de h^{10}BN après irradiation.

uniforme dans le volume du cristal massif de hBN. On observe uniquement un signal aux interfaces du cristal massif de hBN et une extinction de la photoluminescence en son centre.

Je vais tout d'abord m'intéresser à l'épaisseur de ces couches émettant un signal de photoluminescence. Pour ce faire, un profil longitudinal de la distribution de photoluminescence est extrait et tracé sur la [figure 4.3](#) (b), où les deux pics correspondent à l'émission de photoluminescence des faces supérieure et inférieure du cristal de $h^{10}\text{BN}$. Un ajustement de ces pics par des fonctions lorentziennes me permet d'en extraire leurs largeurs à mi-hauteur, d'environ $2\ \mu\text{m}$. Ces valeurs sont proches de ce que l'on attendrait de la résolution axiale d'un microscope optique confocal, $r_{\text{ax}} = \frac{1,5\lambda n}{NA^2}$, avec λ la longueur d'onde émise et n l'indice de réfraction du milieu [\[252\]](#). Ce résultat nous indique que l'épaisseur de la couche active de centre V_B^- est donc plus petite que la résolution axiale de notre microscope confocal. Il est difficile de mesurer de manière précise l'épaisseur de cette couche, mais on peut estimer qu'elle est inférieure à quelques centaines de nm.

[\[252\]](#) WEBB, Reports on Progress in Physics, (1996)

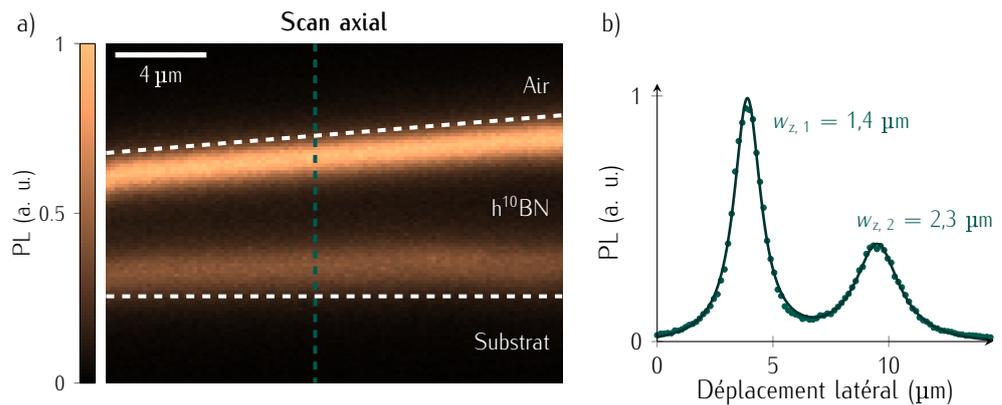


FIGURE 4.3 – a) Image confocale en profondeur d'un cristal massif de $h^{10}\text{BN}$. b) Profil longitudinal extrait de la figure (a) (ligne pointillée verte) et ajusté par deux fonctions lorentziennes. La différence de largeur entre les deux pics est attribuée aux aberrations géométriques liées à la propagation de la lumière à travers le cristal de $h^{10}\text{BN}$.

L'origine de la localisation en surface du signal de photoluminescence peut être expliquée par deux phénomènes. Tout d'abord, les lacunes créées par l'irradiation neutron pourraient avoir une phase de migration vers la surface du cristal. Il en résulterait une présence des centres V_B^- uniquement en surface, ce qui expliquerait l'absence de photoluminescence au cœur du cristal. Une seconde possibilité serait la stabilisation de l'état de charge négatif de la lacune de bore par une variation de l'état Fermi au niveau des surfaces du cristal. En effet, la présence d'impuretés

donneuses en surface pourrait produire une zone de déplétion aux interfaces du cristal de $h^{10}BN$, permettant de stabiliser l'état de charge négatif V_B^- , tandis qu'un autre état de charge, par exemple V_B^0 , serait stabilisé dans le volume du cristal. Ce phénomène est observé pour le centre NV du diamant, qui subit une conversion de charge de son état négativement chargé NV^- vers son état neutre NV^0 de par la présence de piège à électrons en surface du diamant [90][253].

[90] RONDIN *et al.*, Physical Review B, (2010)

[253] HAUF *et al.*, Phys. Rev. B, (2011)

Pour tenter de trancher entre ces deux propositions, une expérience simple consiste à exfolier le cristal massif de $h^{10}BN$. En effet, l'exfoliation va permettre de peler les couches en surface du cristal massif de $h^{10}BN$, sur une épaisseur typique de quelques μm . Si, après exfoliation, les flocons et le cristal massif présentent un signal de photoluminescence en surface, alors on pourra en conclure que des lacunes de bore étaient présentes dans le volume du cristal, mais n'étaient cependant pas dans une configuration optiquement active.

Exfoliation du cristal massif de $h^{10}BN$ irradié par neutrons

La première exfoliation du cristal massif de $h^{10}BN$ a été faite par la méthode du "ruban adhésif", introduite au § 2.1.2, sur un substrat de Si/SiO₂(80 nm). J'ai ainsi obtenu plusieurs dizaines de flocons, de tailles et d'épaisseurs variables, dispersés sur une zone de quelques mm².

J'ai tout d'abord étudié l'émission de photoluminescence de ces flocons exfoliés. La figure 4.4 (c) montre une distribution de photoluminescence homogène sur chaque flocon, similaire à ce qui avait été observé sur le cristal massif de $h^{10}BN$ [Fig. 4.4 (a)], avec des variations de photoluminescence en fonction de l'épaisseur du flocon. J'ai aussi enregistré leur spectre d'émission de photoluminescence, et on constate la présence du pic typique des ensembles de centres V_B^- observés jusqu'alors, centré autour de 850 nm.

En ce qui concerne le cristal massif de $h^{10}BN$, sa nouvelle surface, qui présente désormais des couches précédemment enfouies à quelques μm dans le volume du cristal, montre un signal de photoluminescence qui n'a pas été modifié par le processus d'exfoliation [Fig. 4.4 (b)]. Ces résultats nous indiquent que des centres V_B^- étaient bien présents dans le volume du cristal massif de $h^{10}BN$, mais ne devaient pas être dans un état de charge optiquement actif. Une étude plus précise de ce phénomène pourrait permettre d'étudier la stabilisation des centres V_B^- ainsi que ses autres états de charge, soit par de l'ingénierie de surface du cristal de hBN [253], soit par le contrôle du niveau de Fermi du flocon de hBN à l'aide d'électrodes [254].

Pour résumer, contrairement à l'implantation ionique, qui requiert une étape d'irradiation pour chaque flocon de hBN exfolié, l'irradiation d'un cristal massif de hBN par neutrons thermiques permet de produire des centres $V_{\bar{B}}$ dans l'entièreté de son volume. Ainsi, il suffit d'une seule étape d'irradiation pour obtenir de nombreux flocons présentant des ensembles de centres $V_{\bar{B}}$ et pouvant servir de capteurs magnétiques. Je vais maintenant m'intéresser à la sensibilité magnétique de ces flocons de hBN exfoliés.

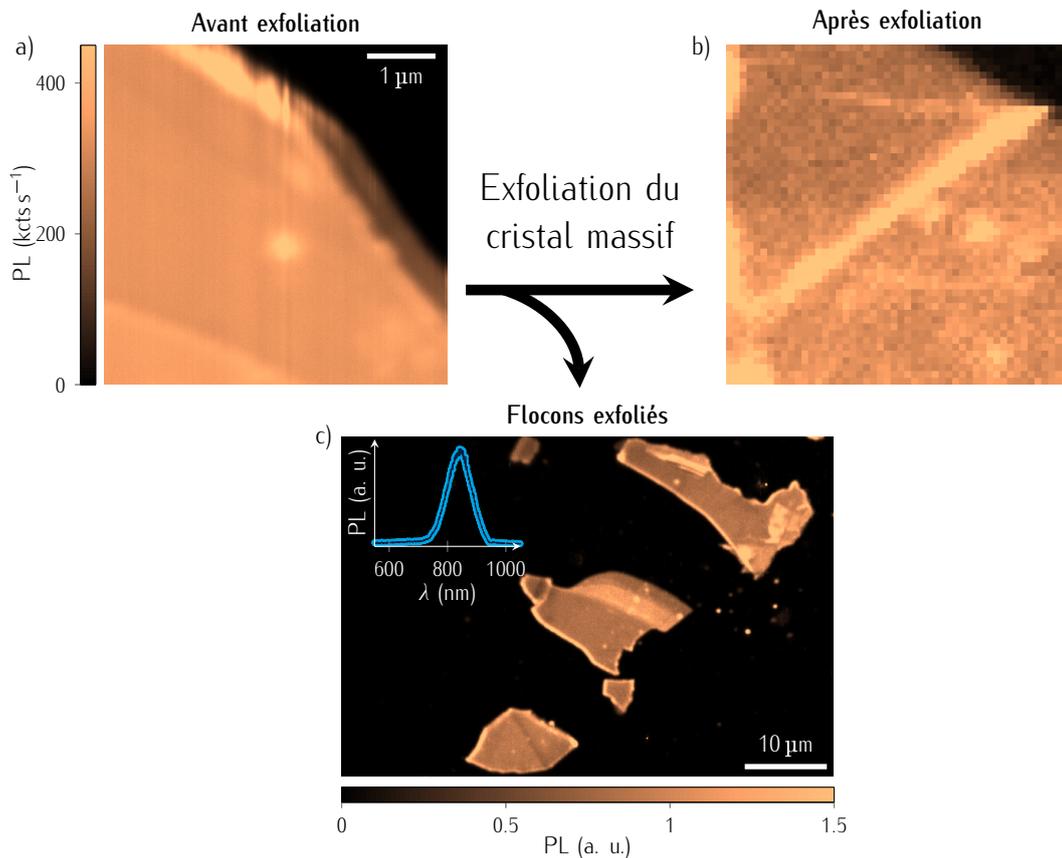


FIGURE 4.4 – (a, b) Carte de distribution de photoluminescence du cristal massif de $h^{10}\text{BN}$ (a) avant le processus d'exfoliation et (b) après. (c) Carte de distribution de photoluminescence de flocons exfoliés de $h^{10}\text{BN}$. Un spectre d'émission de photoluminescence typique est tracé dans l'insert.

4.1.2 Sensibilité aux champs magnétiques d'un flocon exfolié de $h^{10}\text{BN}$

Dans cette partie, je caractérise la sensibilité aux champs magnétiques d'un ensemble de centres $V_{\bar{B}}$ hébergés dans un flocon de $h^{10}\text{BN}$ de 85 nm d'épaisseur. Nous avons vu au § 3.1.3 que l'excitation radio-fréquence produite par un fil de

cuivre positionné à proximité du cristal de hBN est peu efficace, en raison de l'orientation de l'axe de quantification du centre V_{B}^- , suivant l'axe c du cristal de hBN. Afin d'améliorer l'efficacité de l'excitation radio-fréquence, j'utilise dans la suite de ce chapitre une antenne radio-fréquence amovible. Cette antenne est montée sur un système de micro-positionneurs à trois axes, ce qui permet d'optimiser l'excitation radio-fréquence par le réglage fin de la position de l'antenne [Fig. 4.5]. De par le volume occupé par cette antenne, située à proximité de l'échantillon, il est nécessaire d'utiliser un objectif de microscope ayant une grande distance de travail ($\text{WD} = 6 \text{ mm}$), ce qui limite son ouverture numérique ($\text{NA} = 0,7$).

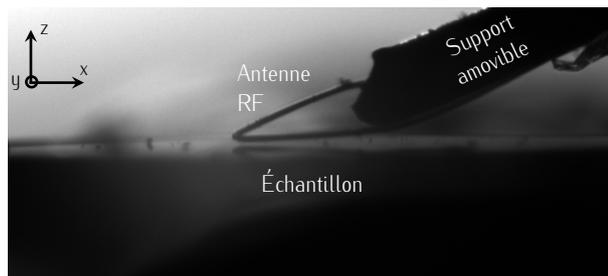


FIGURE 4.5 – Photo du positionnement de l'antenne radio-fréquence amovible au-dessus de l'échantillon.

Un spectre de résonance magnétique obtenu sur le flocon d'épaisseur de 85 nm et sous l'application d'un champ magnétique de biais de $B_z \sim 7 \text{ mT}$ est tracé sur la figure 4.6. On observe bien les deux fréquences de résonance magnétique $f_{\pm} = D \pm \sqrt{(\gamma_e B_z)^2 + E^2}$. Au vu du champ magnétique de biais que l'on utilise, on peut considérer que $\gamma_e B_z \gg E$ et que donc nous sommes dans le régime linéaire, avec une position des fréquences de résonance $f_{\pm} = D \pm \gamma_e B_z$ (cf § 1.1.4).

Alors que le contraste typique obtenu à température ambiante au chapitre 3 était d'environ $C = 1\%$, on constate qu'il atteint ici $C = 7\%$ pour une puissance d'excitation radio-fréquence équivalente. Bien que l'antenne radio-fréquence amovible ne soit pas aussi efficace que des lignes coplanaires [230][244], elle est mieux adaptée à l'étude des centres V_{B}^- qu'un simple fil de cuivre tendu à proximité du flocon de hBN.

[230] GAO et al., Nano Letters, (2021)

[244] BABER et al., Nano Letters, (2022)

Définition de la sensibilité

Je vais maintenant définir la sensibilité aux champs magnétiques du flocon de h^{10}BN à partir de l'analyse de l'une des raies du spectre de résonance magnétique de la figure 4.6, par exemple f_- .

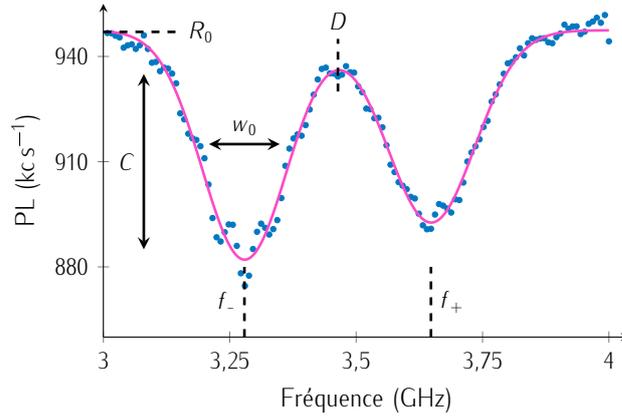


FIGURE 4.6 – Spectre de résonance magnétique typique d'un ensemble de centres V_B^- enregistré pour un flocon exfolié de 85 nm d'épaisseur, sous un champ de biais $B_z \sim 7$ mT. Les paramètres caractéristiques du spectre de résonance magnétique f_{\pm} , w_0 , R_0 , C et D sont définis dans le texte principal. La ligne pleine représente la modélisation des données par l'équation (4.34).

[109] DRÉAU *et al.*, Physical Review B, (2011)

L'évolution du taux de photoluminescence en fonction de la fréquence radio-fréquence, $R(f)$, peut être décrit par une fonction gaussienne [109]

$$R(f) = R_0 \left(1 - C \times \mathcal{G} \left(\frac{f - f_-}{w_0} \right) \right), \quad (4.34)$$

où f_- est la fréquence de résonance, w_0 est la largeur à mi-hauteur, C est le contraste, R_0 est le taux de photoluminescence hors résonance et \mathcal{G} est une fonction définissant le profil gaussien de la raie. On définit par ailleurs le signal de résonance magnétique accumulé pendant un temps d'acquisition Δt ,

$$S(f) = R(f)\Delta t \pm \sqrt{R(f)\Delta t}. \quad (4.35)$$

Le deuxième terme de cette équation représente le bruit de photons, obéissant à une distribution de Poisson.

Je cherche ici à mesurer le décalage Zeeman de la raie de résonance magnétique, induit par une variation du champ magnétique. Une telle variation de la fréquence δf conduit à donc une variation du signal

$$\begin{aligned} \delta S(f) &= \frac{\partial S}{\partial f} \delta f \\ &= \frac{\partial R}{\partial f} \Delta t \delta f. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Le rapport signal sur bruit lié à la mesure d'une telle variation de la fréquence est alors donné par

$$SNR = \frac{\frac{\partial R}{\partial f} \Delta t \delta f}{\sqrt{R(f)\Delta t}}. \quad (4.37)$$

Enfin, la sensibilité de notre capteur est définie par la plus petite variation de champ magnétique δB qu'il est capable de détecter en un temps d'accumulation Δt , c'est-à-dire

$$\eta = \delta B_{\min} \Delta t, \quad (4.38)$$

qui peut se réécrire, avec $\delta B = \frac{\delta f}{\gamma_e}$. En considérant un rapport signal sur bruit de 1 dans l'équation (4.37),

$$\eta = \frac{1}{\gamma_e} \frac{\sqrt{R}}{\max\left(\frac{\partial R}{\partial f}\right)}. \quad (4.39)$$

Une dernière simplification consiste à considérer que le contraste de la résonance magnétique C , de typiquement de quelques %, est suffisamment petit pour que $\sqrt{R} \simeq \sqrt{R_0}$. Ainsi, la sensibilité de notre capteur peut finalement se réécrire comme

$$\eta_B = \sqrt{\frac{e}{8 \ln 2}} \frac{1}{\gamma_e} \frac{w_0}{C \sqrt{R_0}}, \quad (4.40)$$

où le facteur $\sqrt{\frac{e}{8 \ln 2}}$ correspond au maximum de la dérivée partielle $\frac{\partial R}{\partial f}$, c'est-à-dire pour une fréquence f au niveau de la pente maximum du spectre de résonance magnétique. L'amélioration de la sensibilité de notre capteur passe donc par la minimisation de l'équation (4.40), en optimisant les paramètres R_0 , w_0 et C .

Paramètres d'optimisation de la sensibilité

Le taux de photoluminescence hors résonance R_0 dépend du nombre de cycles optiques effectués par seconde par le centre V_B^- . Il est fondamentalement limité par le temps de vie de son niveau excité, de l'ordre de la ns (cf § 3.3.2), et suit une loi de saturation en fonction de la puissance d'excitation laser P_{opt} appliquée

$$R_0 = R_0^{\text{sat}} \frac{P_{\text{opt}}}{P_{\text{opt}} + P_{\text{sat}}}, \quad (4.41)$$

où P_{sat} est la puissance d'excitation laser de saturation et R_0^{sat} est le taux de photoluminescence hors résonance correspondant. Afin de maximiser ce paramètre, on peut donc simplement utiliser une puissance d'excitation laser suffisante pour atteindre la saturation, tel que $R_0 \sim R_0^{\text{sat}}$. Cependant, je rappelle que le rendement quantique de la transition radiative est très faible [205][219]. On peut constater sur la figure 4.7 que la puissance d'excitation laser nécessaire pour atteindre la saturation est bien supérieure à 8 mW, ce qui peut poser des problèmes d'échauffement liés à l'illumination laser, comme nous le verrons par la suite. Un second facteur limitant

[205] Ivády et al., npj Computational Materials, (2020)

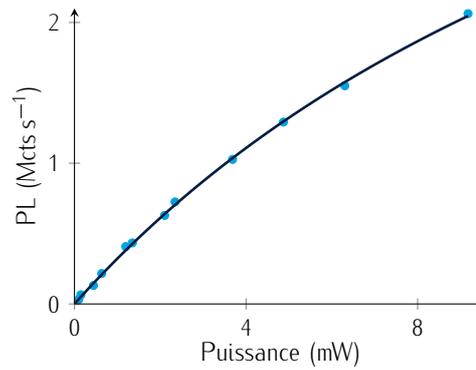


FIGURE 4.7 – Évolution du signal de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation laser. Les données sont ajustées par la fonction décrite par l'équation (4.41).

se trouve aussi dans la capacité du microscope à collecter les photons émis par les centres V_B^- . Des premiers dispositifs ont d'ailleurs été développés dans le but d'améliorer l'efficacité de collection, notamment en déposant les flocons exfoliés de hBN sur des surfaces métalliques, permettant la réflexion d'une partie des photons émis vers l'objectif de microscope [230][244].

[230] GAO *et al.*, Nano Letters, (2021)

[244] BABER *et al.*, Nano Letters, (2022)

[109] DRÉAU *et al.*, Physical Review B, (2011)

La largeur à mi-hauteur w_0 de la résonance magnétique subit généralement un élargissement inhomogène lié aux puissances d'excitation laser et radio-fréquence. C'est d'ailleurs ce facteur qui est limitant dans le cas du centre NV, en régime d'excitations laser et radio-fréquence continues [109]. Cependant, dans le cas du centre V_B^- , la largeur de raie intrinsèque est déjà de $w_0 \sim 190$ MHz, de par l'interaction hyperfine entre le spin électronique et les spins nucléaires voisins. Les effets d'élargissement de puissance n'interviennent donc quasiment pas dans nos gammes de puissances laser et radio-fréquence. Pour illustrer ce propos, j'ai étudié l'élargissement de la largeur à mi-hauteur en fonction des puissances d'excitations

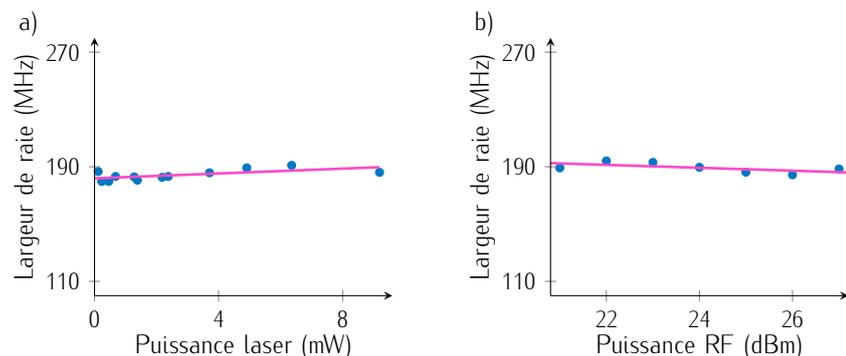


FIGURE 4.8 – Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction (a) de la puissance de l'excitation laser et (b) de la puissance de l'excitation radio-fréquence. Les données sont ajustées par une fonction linéaire.

laser et radio-fréquence. On peut constater sur la [figure 4.8](#) (a, b) qu'elle reste stable, autour de 190 MHz dans les deux cas.

Dans la suite de ce chapitre, je travaille donc à puissance radio-fréquence maximale, permettant, comme nous allons le voir, de maximiser le contraste de la résonance magnétique.

Le contraste de la résonance magnétique C est quant à lui un peu plus subtil à appréhender. Afin d'illustrer la photo-physique du centre V_B^- , je vais m'appuyer sur un modèle simple, uniquement basé sur les deux états de spin électronique $|0\rangle$ et $|1\rangle$. Je vais par la suite considérer un système à deux niveaux fermé, décrit par le schéma illustré sur la [figure 4.9](#) (a). Le pompage optique est représenté par un taux de transfert Γ_p des populations de l'état $|1\rangle$ vers l'état $|0\rangle$. Le taux de relaxation Γ_1 correspond à la relaxation du système vers son état d'équilibre thermodynamique, caractérisé par son temps de relaxation longitudinal $T_1 = 1/\Gamma_1$ (cf § 3.2.3). Enfin, Ω_R décrit la fréquence de l'oscillation de Rabi induite entre les niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$ par l'excitation radio-fréquence résonante. Le contraste de la résonance magnétique dépend à la fois des puissances d'excitations laser et radio-fréquence. Il a été démontré que travailler avec une excitation radio-fréquence maximale permet de maximiser le contraste C [109], d'où l'intérêt de se placer à puissance d'excitation radio-fréquence maximale. Je me place donc dans cette configuration et j'étudie l'évolution du contraste en fonction de la puissance d'excitation laser.

[109] DRÉAU *et al.*, Physical Review B, (2011)

Le taux de pompage optique Γ_p , qui tend à polariser le système dans l'état de spin $|0\rangle$, est en compétition avec le taux de relaxation Γ_1 , qui tend à ramener le système dans un état d'équilibre thermodynamique.

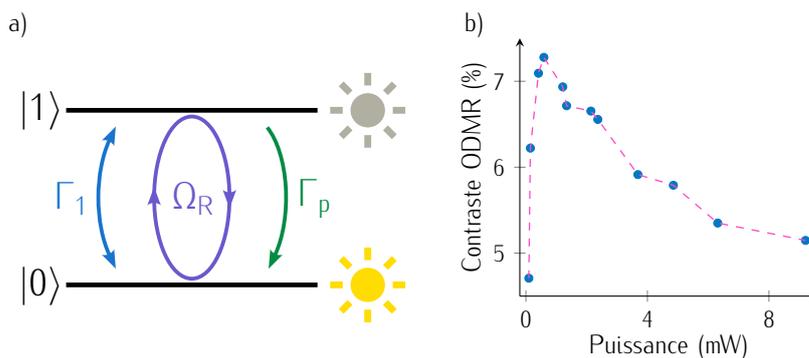


FIGURE 4.9 – (a) Schéma représentant le système à deux niveaux fermé, composé de l'état brillant $|0\rangle$ et de l'état sombre $|1\rangle$. Les transitions entre ces niveaux sont représentées par les paramètres Γ_p , Γ_1 et Ω_R . (b) Évolution du contraste C en fonction de la puissance d'excitation laser.

- *A faible puissance d'excitation laser* ($\Gamma_p \ll \Gamma_1$), le système n'est pas efficacement polarisé dans l'état $|0\rangle$, la distribution des populations entre les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$ reste proche de l'état d'équilibre thermodynamique. L'excitation radio-fréquence n'induit pas d'inversion des populations entre les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$, ce qui résulte en un faible contraste du spectre de résonance magnétique.
- *A puissance d'excitation laser intermédiaire* ($\Gamma_p > \Gamma_1$), le pompage optique prend le pas sur la relaxation du système et le polarise donc efficacement dans son état de spin $|0\rangle$. L'inversion des populations par l'excitation radio-fréquence résonante entraîne donc une population élevée dans l'état de spin $|1\rangle$, ce qui induit une forte baisse de la photoluminescence. Le contraste C du spectre de résonance magnétique est optimal.
- *A forte puissance d'excitation laser* ($\Gamma_p \gg \Gamma_1$), le système est toujours efficacement polarisé dans son état de spin $|0\rangle$. Cependant, les populations transférées depuis l'état $|0\rangle$ vers l'état $|1\rangle$ par l'excitation radio-fréquence sont immédiatement ramenées vers l'état $|0\rangle$ par pompage optique. Le contraste C du spectre de résonance magnétique s'en trouve donc réduit.

L'évolution du contraste de la résonance magnétique en fonction de la puissance laser est montré sur la [figure 4.9](#) (b). On y retrouve les trois régimes de fonctionnement prédit précédemment, avec une valeur optimale du contraste obtenue autour de $500 \mu\text{W}$. Le contraste s'amenuise ensuite, au fur et à mesure que la puissance optique augmente.

Calcul de la sensibilité

La sensibilité magnétique de notre ensemble de centres V_B^- hébergé dans un flocon exfolié de 85 nm d'épaisseur est ensuite calculée grâce à l'équation (4.40), à partir des données mesurées précédemment en fonction de la puissance d'excitation laser. L'évolution de la sensibilité η_B en fonction de la puissance d'excitation laser est tracée sur la [figure 4.10](#). On observe une amélioration progressive de la sensibilité pour une augmentation de la puissance d'excitation laser, jusqu'à atteindre un plateau autour de 2 mW , pour une valeur optimale d'environ $\eta_B \sim 60 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Ce résultat semble bien loin de la sensibilité typique d'un ensemble de centres NV, de l'ordre du $\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ (cf § 1.2.1), mais il faut cependant noter que l'utilisation de lignes coplanaires permettrait d'optimiser à la fois l'efficacité de collection et l'excitation radio-fréquence, ce qui devrait mener à une amélioration de la sensibilité par au moins un ordre de grandeur [230].

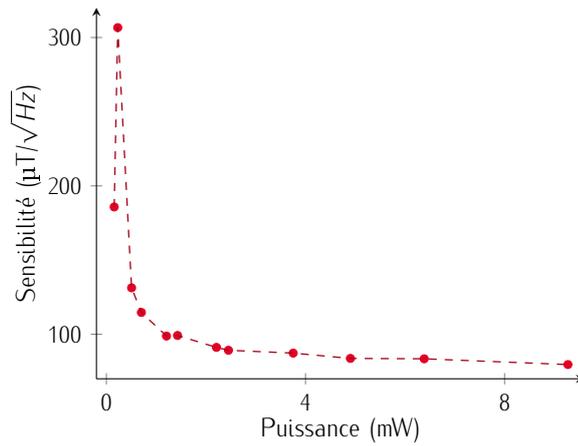


FIGURE 4.10 – Sensibilité magnétique η_B d'un flocon de hBN de 85 nm d'épaisseur en fonction de la puissance d'excitation laser. Cette sensibilité est obtenue à partir des données de R_0 , w_0 et C mesurées précédemment, en utilisant l'équation (4.40).

Lors de la mesure de la sensibilité, nous avons aussi remarqué un autre phénomène, qui est un décalage δD du paramètre de clivage axial D en fonction de la puissance laser. En effet, la mesure de la position des deux raies de résonance f_- et f_+ du spectre de la [figure 4.6](#) me permet de calculer le paramètre D ,

$$D = \frac{f_+ + f_-}{2}. \quad (4.42)$$

La mesure d'un spectre de résonance magnétique pour chaque puissance d'excitation laser appliquée permet donc aussi d'en extraire l'évolution du paramètre D . On peut constater sur la [figure 4.11](#) qu'il se décale vers les basses fréquences lorsque la puissance d'excitation laser augmente. Comme je l'ai expliqué au [§ 3.2.1](#), ce décalage δD nous indique un changement de température, qui ici correspond à un échauffement du flocon de hBN par l'illumination laser. Pour des températures proches de l'ambiante, ce décalage δD peut être décrit par la relation

$$\delta D(T) = -\epsilon \delta T, \quad (4.43)$$

avec $\epsilon \sim -0,7 \text{ MHz K}^{-1}$ [221]. La modélisation des données par une fonction linéaire permet d'en extraire un effet d'échauffement de l'ordre de 1 K mW^{-1} .

[221] Liu et al., ACS Photonics, (2021)

Comme nous l'avons vu au [§ 2.2](#), les effets d'échauffement sont un problème pour l'étude de matériaux bidimensionnels magnétiques tels que le CrTe_2 , car d'une part sa température de Curie est proche de la température ambiante et d'autre part, son intégrité structurelle peut être compromise pour des échauffements trop importants. Je vais donc par la suite utiliser une puissance d'excitation laser réduite, de l'ordre de 0,6 mW au prix d'une perte de sensibilité magnétique, avec $\eta_B \sim 130 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ [Fig. 4.11].

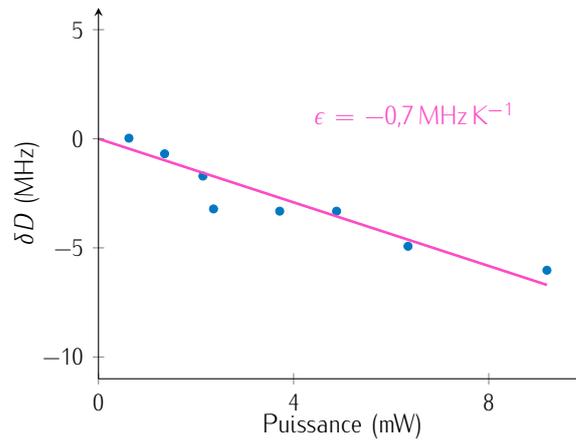


FIGURE 4.11 – Décalage du paramètre de clivage axial δD en fonction de la puissance d'excitation laser.

4.2 Imagerie magnétique de flocons exfoliés de CrTe_2 par microscopie à centre V_B^-

Le cristal massif de CrTe_2 est un matériau de van der Waals qui présente un ordre ferromagnétique à température ambiante. Nous avons vu au [chapitre 2](#) qu'il pouvait être exfolié et que l'ordre ferromagnétique à température ambiante était conservé pour des épaisseurs de quelques dizaines de nm, avec une aimantation dans le plan et de norme $M = 60(7) \text{ kA m}^{-1}$.

Dans cette partie, je montre une preuve de principe du microscope magnétique à centre V_B^- , en imageant le champ de fuite produit par des flocons exfoliés de CrTe_2 . Ces travaux sont une collaboration avec le groupe de *Cedric Robert* et *Xavier Marie*, de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

4.2.1 Preuve de principe : capteur composé d'un flocon de $h^{10}\text{BN}$ de 85 nm d'épaisseur

La première hétérostructure de van der Waals étudiée est composée du flocon exfolié de $h^{10}\text{BN}$ de 85 nm d'épaisseur caractérisé au paragraphe précédent, déposée sur un flocon de CrTe_2 [Fig. 4.12 (a)]. L'assemblage de l'hétérostructure a été effectué à Toulouse. De manière similaire aux hétérostructures présentées au § 2.2.2, le

flocon de hBN est positionné au dessus du flocon de CrTe_2 . Il servira à la fois de capteur magnétique, mais aussi de couche protectrice.

Imagerie magnétique par microscopie à centre V_{B}^-

J'ai tout d'abord effectué une première caractérisation du flocon de CrTe_2 par microscopie à force atomique, afin d'en déduire sa topographie, qui est un paramètre clef de nos mesures (cf § 2.1.4). On voit sur la figure 4.12 (b) que le flocon de CrTe_2 a une épaisseur homogène de 64 nm. Je rappelle qu'un champ magnétique de fuite n'est produit que lorsque l'aimantation du flocon présente une divergence non-nulle, $\nabla \cdot \mathbf{M} \neq 0$. Ainsi, en considérant un flocon d'épaisseur homogène, on ne s'attend à détecter un champ magnétique qu'aux bords du flocon, ou au-dessus d'une structure de spin non colinéaire telle qu'une paroi de domaine (cf § 1.3.1). Notre méthode de

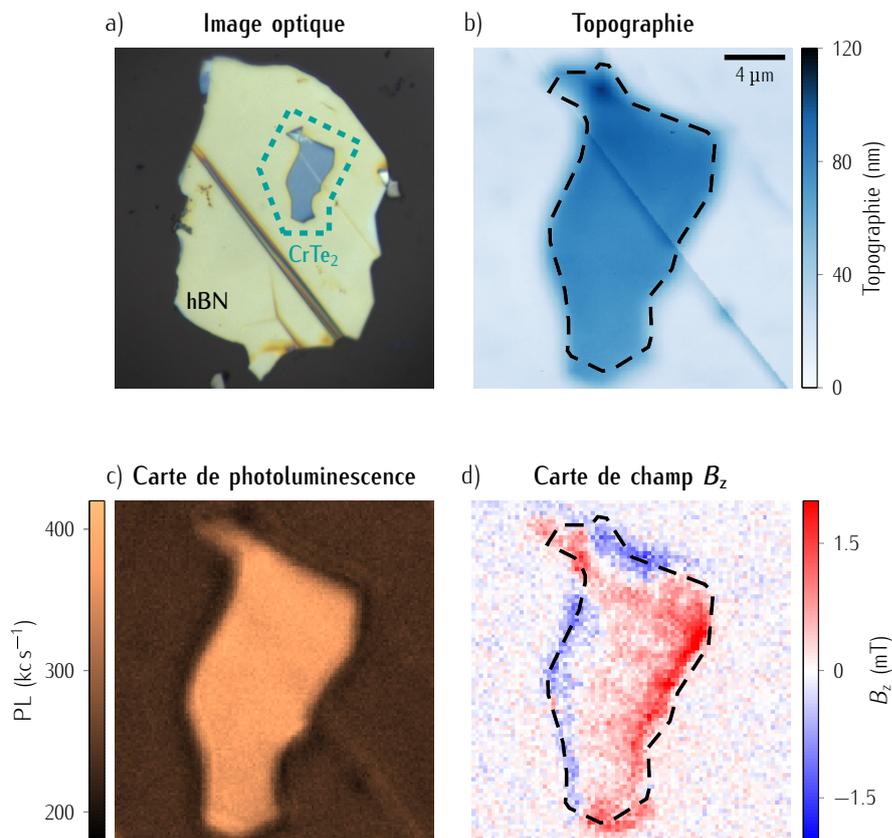


FIGURE 4.12 – (a) Image optique de l'hétérostructure de van der Waals, composée d'un flocon de h^{10}BN (jaune) ainsi que d'un flocon de CrTe_2 (bleu). (b) Carte de topographie du flocon de CrTe_2 prise par microscopie à force atomique. (c) Cartes de distribution de photoluminescence et (d) de la composante de champ B_z correspondantes, pour un temps d'accumulation de 4,2 s par pixel.

détermination de l'aimantation se basant sur la mesure des champs magnétiques de fuite produit aux bords de l'échantillon, avoir un flocon d'épaisseur homogène représente une situation idéale pour notre analyse.

[230] GAO *et al.*, Nano Letters, (2021)

J'ai ensuite mesuré la carte de distribution de photoluminescence. Étonnamment, on observe sur la [figure 4.12 \(c\)](#) une augmentation du signal de photoluminescence sur les zones du flocon de h^{10}BN recouvrant le CrTe_2 . Ce phénomène est en fait dû aux effets de réflexions résultant de la nature métallique du CrTe_2 [230], qui renvoient une partie des photons émis par l'ensemble de centres V_{B}^- vers l'objectif du microscope.

Enfin, j'ai enregistré une carte de distribution de champ magnétique. Pour ce faire, en chaque point de la carte, j'ai enregistré un spectre de résonance magnétique centré sur la fréquence de résonance f_- , puis j'ai mesuré le décalage Zeeman induit par la composante du champ magnétique de fuite suivant l'axe de quantification des centres V_{B}^- , ce qui m'a permis de calculer la composante de champ B_z . La carte de la distribution de champ magnétique est représentée sur la [figure 4.12 \(d\)](#). De manière similaire aux cartes enregistrées par microscopie NV à balayage (cf § 2.1.4), les sources de champ magnétique de fuite sont localisées aux bords du flocon. L'intensité du champ magnétique de fuite est de l'ordre de $\pm 1,5 \text{ mT}$, à deux bords opposés du flocon, ce qui correspond à un mono-domaine ferromagnétique.

Pour tenter d'extraire des informations quantitatives sur l'aimantation du flocon à partir de la carte de champ de la [figure 4.12 \(d\)](#), je dois adapter à la microscopie à centres V_{B}^- la méthode d'analyse basée sur les calculs magnétiques que j'ai utilisé au § 2.1.4.

Adaptation des simulations magnétiques

Je vais commencer par un bref rappel du principe de la simulation magnétique, introduite au § 1.3.2. La simulation est composée d'une grille, discrétisée en pixels et s'effectue en trois étapes :

1. La première étape consiste à définir la structure magnétique. Ici, j'extrais la forme du flocon à partir de la carte de topographie (lignes pointillées [[Fig. 4.12 \(a\)](#)]) et je fixe une aimantation uniforme dans le plan, caractérisée par l'angle azimuthal $\phi_{\text{M}} = -63^\circ$. La norme de l'aimantation est arbitrairement fixée à 60 kA m^{-1} à l'intérieur de cette structure et zéro à l'extérieur.

2. Ensuite, la composante B_z du champ magnétique de fuite produit par la structure est calculée dans un plan parallèle à la surface du flocon de CrTe_2 , à une hauteur $d = 85 \text{ nm}$, correspondant à l'épaisseur du flocon de h^{10}BN .

La carte obtenue par ce procédé, que l'on peut voir sur la [figure 4.13](#) (a) ne correspond pas aux données expérimentales, car elle ne prend pas en compte (i) la distribution longitudinale des centres $V_{\bar{B}}$ dans l'épaisseur du flocon de h^{10}BN , ceux en contact du flocon de CrTe_2 ne ressentant pas les mêmes intensités de champ magnétique que ceux à 85 nm de hauteur, et (ii) la résolution spatiale du microscope confocal,

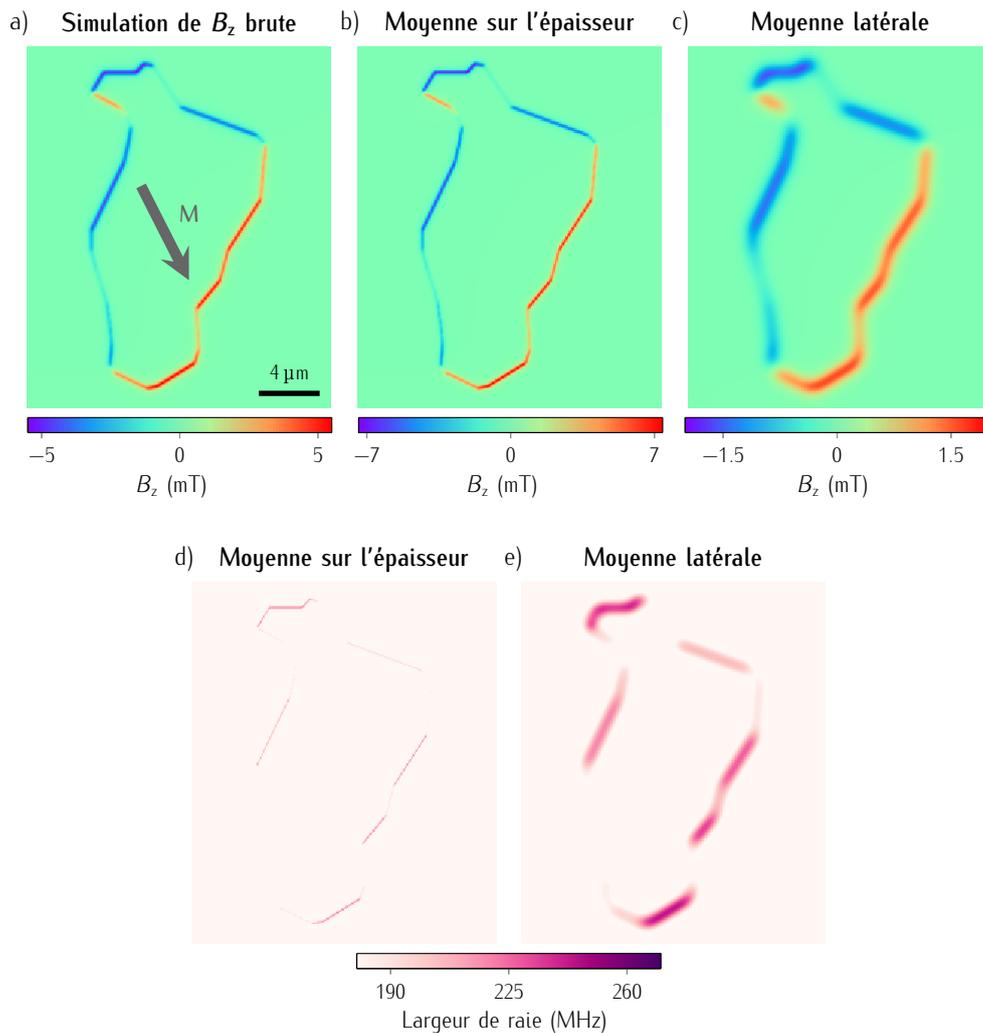


FIGURE 4.13 – (a) Carte de la composante de champ simulée B_z , considérant une aimantation uniforme, dans le plan, suivant l'angle $\phi_M = -63^\circ$, de norme $M = 60 \text{ kA m}^{-1}$. (b, c) Cartes de la composante B_z après avoir pris en compte (b) l'épaisseur du flocon de h^{10}BN et (c) la résolution spatiale du microscope. (d, e) Simulation de la largeur à mi-hauteur des spectres de résonance magnétique après avoir pris en compte (d) l'épaisseur du flocon de h^{10}BN et (e) la résolution spatiale du microscope.

limitée par la diffraction optique. Pour prendre en compte ces contributions, je vais ajouter deux étapes supplémentaires dans mes simulations.

La prise en compte de la distribution des centres V_{B}^- dans l'épaisseur du flocon de h^{10}BN se déroule en trois étapes.

1. Tout d'abord, je simule des cartes de champ magnétique pour des plans de différentes hauteurs d . Nous verrons par la suite que les premiers nm du flocon de h^{10}BN ne contribuent pas au signal de photoluminescence collecté, en raison d'un processus d'extinction de photoluminescence induit par la surface métallique du CrTe_2 . Je vais donc simuler des cartes magnétiques pour d allant de 11 à 85 nm, avec un pas de 2 nm.
2. Ensuite, pour chaque pixel de chaque carte, je simule un spectre de résonance magnétique correspondant à l'intensité du champ magnétique calculé au niveau de ces pixels. Ces spectres de résonance magnétique sont modélisés par une fonction gaussienne, de contraste $C = 6\%$ et de largeur à mi-hauteur $w_0 = 190$ MHz. Ces caractéristiques sont typiques d'un spectre mesuré sur un ensemble de centres V_{B}^- [Fig. 4.6].
3. Enfin, pour chaque pixel, un spectre moyen est calculé, considérant les spectres simulés à chaque hauteur. Ce spectre moyen est ensuite ajusté par une fonction gaussienne, afin d'en extraire la valeur de B_z .

La nouvelle carte de champ est tracée sur la [figure 4.13 \(b\)](#). Un effet de cette procédure de moyenne longitudinale est l'élargissement des raies de résonance magnétique au niveau des sources de champ magnétique. En effet, les centres V_{B}^- situés à $d = 11$ ou 85 nm ne ressentent pas le même champ magnétique. Leurs spectres de résonance magnétique correspondants ne sont donc pas centrés aux mêmes fréquences, ce qui résulte en un élargissement du spectre moyen, comme représenté sur la [figure 4.13 \(d\)](#). A ce stade, la simulation n'est toujours pas en accord avec les données expérimentales. Une seconde étape de moyennage permettant de prendre en compte la résolution spatiale du microscope, fixée par la limite de diffraction optique, est nécessaire.

Cette seconde étape se fait par une moyenne latérale des spectres de résonance magnétique, de manière similaire à la moyenne longitudinale réalisée précédemment. Pour chaque pixel, un spectre de résonance magnétique moyen est calculé, en prenant en compte les spectres de résonance magnétique des pixels voisins. Le poids de la contribution de chaque pixel est défini par une fonction gaussienne bidimensionnelle, afin de simuler le profil gaussien de notre résolution spatiale. En fixant sa largeur

à $1\ \mu\text{m}$, on obtient la carte de distribution de champ B_z de la figure 4.13 (c). Tout comme l'étape précédente, cette moyenne mène à un élargissement des raies de résonance magnétique au niveau des sources de champ, comme on peut le voir sur la figure 4.13 (e).

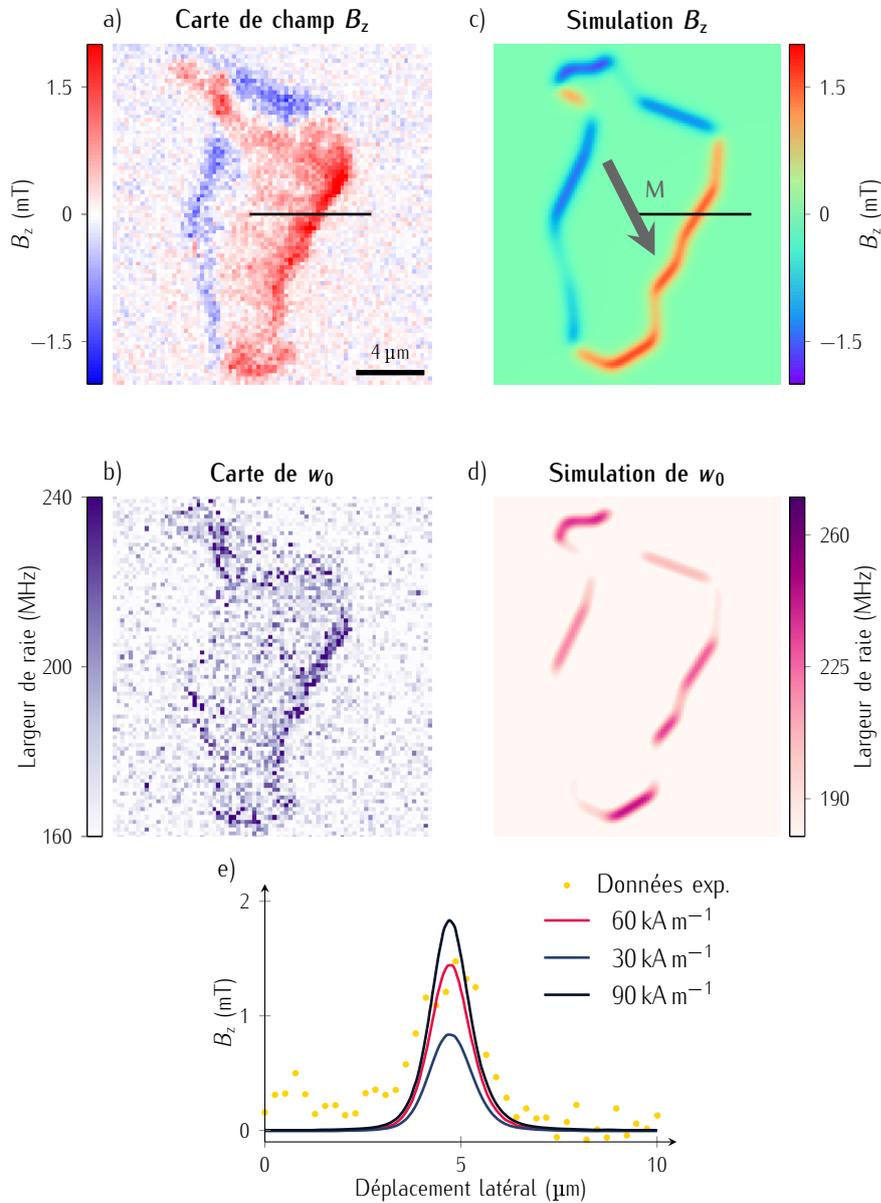


FIGURE 4.14 – (a, b) Cartes expérimentales (a) de la composante de champ magnétique B_z et (b) de la largeur à mi-hauteur des spectres de résonance magnétique w_0 . (c, d) Simulations considérant une aimantation uniforme $M = 60\ \text{kA m}^{-1}$, suivant l'angle $\phi_M = -63^\circ$, représentant (c) la composante de champ magnétique B_z et (d) la largeur à mi-hauteur des spectres de résonance magnétique w_0 . (e) Profil extrait des données expérimentales (ligne noire en (a, b)). Les lignes rouge, bleue et noire sont des profils extraits de simulations, considérant respectivement une norme de l'aimantation de $M = 30, 60$ et $90\ \text{kA m}^{-1}$.

De manière similaire à ce qui avait été fait dans le [chapitre 2](#), j'ai ensuite comparé les cartes de champ magnétique simulées aux données expérimentales, en faisant varier l'angle ϕ_M . On peut voir sur la [figure 4.14](#) (a, c) que la carte de champ B_z mesurée est bien reproduite par une simulation considérant un angle de l'aimantation $\phi_M = -63^\circ$. De plus, on remarque aussi que l'élargissement de la raie de résonance magnétique prédit dans la simulation est en adéquation avec les mesures expérimentales [[Fig. 4.14](#) (c, d)].

Finalement, l'aimantation est estimée en comparant un profil extrait des données expérimentales à un profil extrait de simulations pour différentes valeurs de M . De par les processus de moyennes longitudinale et latérale, l'intensité du champ magnétique n'évolue plus linéairement avec la norme de l'aimantation. Je ne peux donc plus me servir de la méthode d'ajustement des données que j'ai utilisée dans le [§ 2.1.4](#). Les simulations demandant beaucoup de ressources informatiques, j'ai simulé trois cartes magnétiques, en fixant $M = 30, 60$ et 90 kA m^{-1} . On peut voir sur la [figure 4.14](#) (e) que pour une aimantation $M = 60 \text{ kA m}^{-1}$, le profil simulé reproduit bien le profil expérimental. A contrario, pour des valeurs des aimantation de $M = 30$ ou 90 kA m^{-1} , les simulations ne correspondent plus aux données expérimentales. Ce résultat, bien que peu précis, est en bon accord avec les mesures d'aimantation réalisée par microscopie NV à balayage au [§ 2.2.2](#). Cela démontre le potentiel d'un microscope à centres $V_{\bar{B}}$ dans l'étude de matériaux de van der Waals magnétiques.

Échauffement des flocons induit par la puissance d'excitation optique

J'ai évoqué précédemment que le microscope à centre $V_{\bar{B}}$ était limité dans son utilisation par les effets de chauffage induits par l'excitation laser. Pour illustrer ce propos, j'ai alors enregistré plusieurs cartes magnétiques pour différentes puissances d'excitation laser. La [figure 4.15](#) (a–c) montre trois cartes, pour des puissances de 0,6, 2,1 et 3,7 mW. On observe deux phénomènes, avec tout d'abord une baisse progressive de l'intensité du champ magnétique de fuite aux bords du flocon en fonction de la puissance d'excitation optique utilisée. Cet effet est similaire à ce qui avait été observé au [§ 2.2.3](#) et est dû au fait que la température de Curie du flocon de CrTe_2 est proche de la température ambiante. Une légère hausse de la température peut donc mener à une chute significative de l'aimantation.

De plus, on constate aussi une coloration rouge du flocon de CrTe_2 . L'augmentation de la puissance d'excitation laser induit un décalage de la composante de clivage axial D lié à une augmentation de la température. Le décalage de la composante de

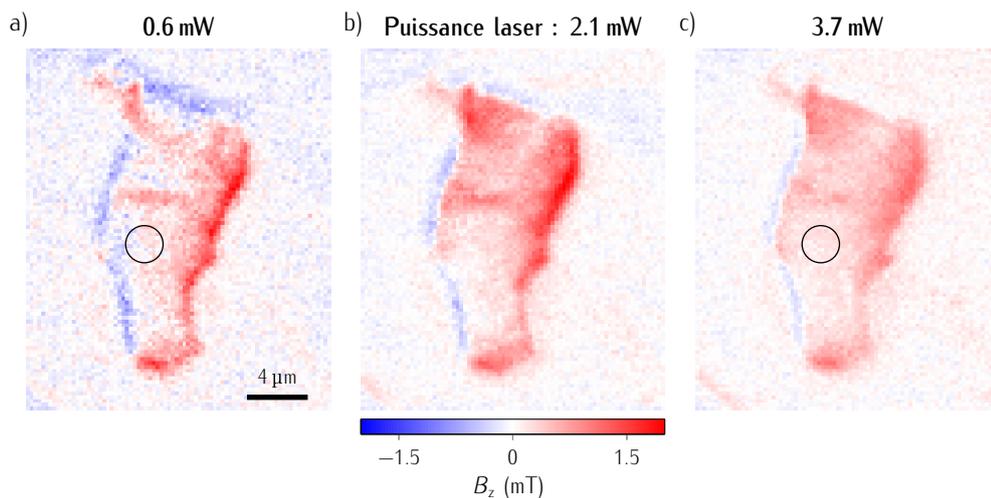


FIGURE 4.15 – Cartographie de la composante de champ B_z , pour une puissance laser d'excitation de (a) 0,6 mW, (b) 2,1 mW et (c) 3,7 mW.

clivage axial induit un décalage des raies de résonance f_- et f_+ , ce qui se traduit par un biais dans le calcul du champ magnétique détecté par les centres V_{B}^- . Ce biais est trahi par la coloration rouge du flocon de CrTe_2 sur les cartes de la [figure 4.15](#) (a-c). J'ai estimé le chauffage par une mesure de la fréquence de résonance dans une zone normalement loin de tout champ magnétique de fuite, représentée par les cercles noirs sur la [figure 4.15](#) (a, c). J'en extrait un décalage $\delta D \sim 10$ MHz, ce qui correspond à un chauffage d'environ 7 K entre les deux mesures. On notera que cet échauffement est deux fois plus élevé que celui mesuré sur le flocon de h^{10}BN seul, à puissance d'excitation laser équivalente [[Fig. 4.11](#)]. Ce résultat n'est pas surprenant, étant donné la grande conductivité thermique du hBN [[255](#)]. La chaleur est efficacement diffusée, ce qui limite les effets d'échauffement du flocon de hBN.

[255] YUAN *et al.*, Commun Phys, (2019)

Comme je l'ai dit, dans cette mesure, je n'ai considéré que la fréquence de résonance f_- . Une mesure simultanée des deux fréquences de résonances permettrait de s'affranchir de cet effet de chauffage, mais demanderait un temps d'acquisition bien plus long. Une seconde approche serait de passer dans le régime impulsionnel, permettant ainsi de limiter le temps d'illumination laser et donc de supprimer l'effet de chauffage [[59](#)].

[59] HEALEY *et al.*, ArXiv e-prints, (2022)

Dans cette partie, j'ai utilisé un flocon de hBN contenant un ensemble de centres V_{B}^- afin de mesurer de manière quantitative l'aimantation d'un flocon de CrTe_2 à $M \sim 60 \text{ kA m}^{-1}$. Ce résultat est similaire à ceux obtenus au [§ 2.2.2](#) par microscopie NV à balayage, ce qui démontre le potentiel du microscope à centres V_{B}^- pour l'étude de matériaux bidimensionnels magnétiques. Cependant, nous avons aussi pu

constater que les processus de moyennages nous limitaient dans la précision de nos mesures. Il est donc nécessaire d'utiliser des flocons de $h^{10}\text{BN}$ plus fins.

4.2.2 Amélioration du capteur : cas d'un flocon de $h^{10}\text{BN}$ de 15 nm d'épaisseur

Dans cette partie, j'utilise cette fois un flocon exfolié de $h^{10}\text{BN}$ d'une épaisseur de 15 nm. Dans un premier temps, j'ai tout d'abord caractérisé la sensibilité du nouveau capteur en fonction de la puissance d'excitation laser. On constate une diminution du taux de photoluminescence hors résonance, comparé au cas précédent d'un flocon de 85 nm d'épaisseur [Fig. 4.16 (a)]. Le contraste du spectre de résonance magnétique reste, lui, assez similaire [Fig. 4.16 (b)]. Le calcul de la sensibilité magnétique montre une valeur optimale légèrement réduite, autour de $100 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ [Fig. 4.16 (c)].

La composition de l'hétérostructure de van der Waals reste similaire à la précédente, avec un flocon de CrTe_2 recouvert par le flocon de $h^{10}\text{BN}$ [Fig. 4.17 (a)]. Une caractérisation par microscopie à force atomique dévoile une topographie inhomogène du flocon de CrTe_2 , composée de deux parties d'épaisseurs différentes (respectivement, 31 et 115 nm).

La carte de distribution de photoluminescence, représentée sur la figure 4.17 (c) est complètement différente de ce que l'on a pu observer précédemment. En effet, on constate une forte extinction de la photoluminescence des centres V_B^- situés au-dessus du flocon de CrTe_2 . Cette baisse d'un facteur 10 de la photoluminescence est due à la proximité entre les centres V_B^- et la surface métallique du CrTe_2 . Des

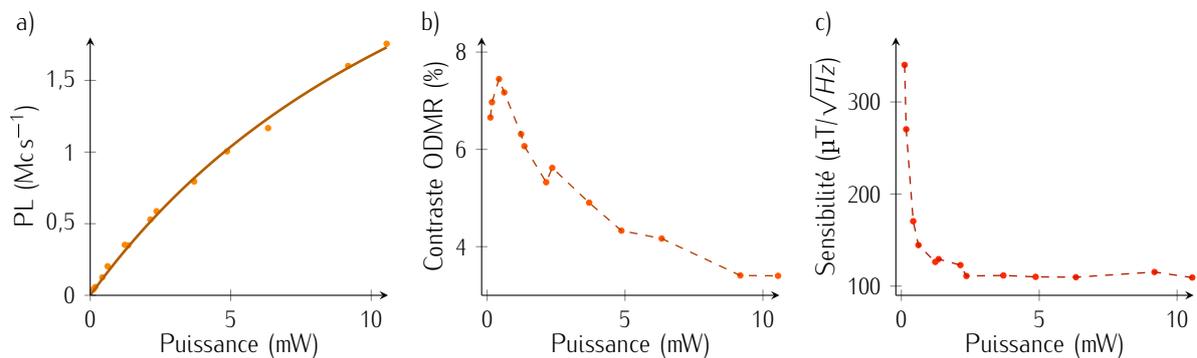


FIGURE 4.16 – Evolution du (a) taux de photoluminescence hors résonance R_0 , du (b) contraste C ainsi que de (c) la sensibilité magnétique η_B en fonction de la puissance optique. La ligne pleine en (a) est une modélisation des données par l'équation (4.41).

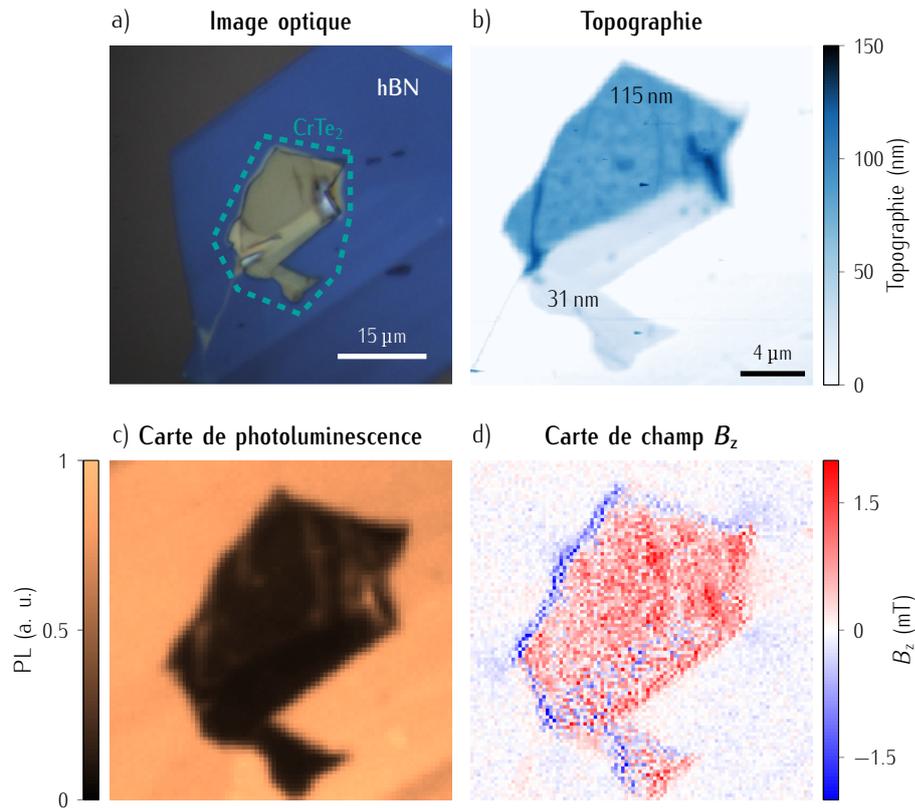


FIGURE 4.17 – (a) Image optique de l’hétérostructure de van der Waals, avec les flocons de CrTe_2 (vert) et de h^{10}BN (bleu). (b) Carte de topographie du flocon de CrTe_2 prise par microscopie à force atomique. (c) Carte de distribution de photoluminescence correspondante. (d) Carte de la distribution de champ magnétique mesurée par microscopie à centres V_B^- .

canaux de désexcitation supplémentaires non-radiatifs sont ouverts, par transfert de charge dans le métal [158][159]. La photoluminescence globale du défaut s’en trouve donc réduite. Le taux de relaxation vers ces canaux supplémentaires étant dépendant de la distance entre les centres V_B^- et la surface métallique, on peut considérer qu’au delà d’une dizaine de nm, ce phénomène peut être négligé [160][161], ce qui explique pourquoi ce phénomène n’est pas significatif dans le cas du flocon de hBN plus épais.

Afin de récupérer un signal de photoluminescence exploitable, j’ai dû augmenter la puissance d’excitation laser, ce qui mène à des phénomènes d’échauffement, comme nous avons pu le constater dans le paragraphe précédent. J’ai finalement pu obtenir une carte de distribution de champ, comme on peut le voir sur la figure 4.17 (d). Malgré un flocon de CrTe_2 plus épais et des centres V_B^- localisés à proximité de la surface magnétique, l’intensité du champ magnétique de fuite détectée est similaire à ce qui avait été observé sur la figure 4.14 (a). Cet effet s’explique par la hausse

[158] BUCHLER

et al., Physical Review Letters, (2005)

[159] TISLER et al., Nano Letters, (2013)

[160] DREXHAGE, Progress in Optics, (1974)

[161] BARNES, Journal of Modern Optics, (1998)

de la puissance d'excitation laser, qui induit un échauffement du flocon de CrTe_2 , ce qui réduit donc son aimantation et le champ magnétique de fuite qu'il produit.

Comme discuté au § 2.1.4, l'analyse d'un flocon de CrTe_2 ayant une topographie irrégulière est un exercice complexe. Ainsi, je ne considérerai dans mes simulations que le bord supérieur gauche du flocon de CrTe_2 et une épaisseur homogène de 115 nm. En suivant la procédure décrite au paragraphe précédent, j'en déduis une aimantation aux alentours de $M \sim 40 \text{ kA m}^{-1}$. Cette réduction de l'aimantation nous indique bien un échauffement du flocon de CrTe_2 de par l'excitation laser trop intense.

Dans cette partie, j'ai montré une preuve de principe d'un microscope magnétique basé sur des flocons de hBN exfoliés, hébergeant des ensembles de centres V_B^- . Les performances de ce microscope sont caractérisées par une sensibilité $\eta_B \sim 100 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$, ainsi que par une résolution spatiale limitée par la diffraction optique, ce qui fait pâle figure face à celles de microscopes basés sur le centre NV du diamant (cf § 1.2). Cependant, ces capteurs de van der Waals présentent des avantages qui ne peuvent pas être négligés, tels que sa simplicité d'utilisation, sa flexibilité ainsi que la possibilité d'obtenir une proximité atomique entre le capteur et la surface d'intérêt, tant que cette dernière n'est pas métallique. De plus, il existe une marge de progrès importante avant de débloquer le plein potentiel de ce microscope à centres V_B^- . Par exemple, l'amélioration de l'excitation radio-fréquence, avec l'utilisation de lignes coplanaires, permettrait d'augmenter la sensibilité du capteur d'au moins un ordre de grandeur [230]. Un second point clef dans le développement de ce microscope est aussi la démonstration de la stabilité des centres V_B^- dans un flocon d'épaisseur atomique, ce qui permettrait d'envisager la possibilité d'obtenir une proximité ultime avec un échantillon d'intérêt. Durant la fin de ma thèse, j'ai pu me pencher sur cette problématique. Je vais maintenant présenter des résultats préliminaires, obtenus sur un flocon exfolié de h^{10}BN d'épaisseur quasi-atomique.

[230] GAO et al., Nano Letters, (2021)

Flocon exfolié proche de la mono-couche

Lors de l'encapsulation du CrTe_2 par le flocon de h^{10}BN de 15 nm d'épaisseur, un second flocon de hBN, plus petit et plus fin, a aussi été transféré sur le substrat, à proximité. Une mesure par microscopie à force atomique, montré sur la figure 4.18 (a), nous indique une épaisseur autour de 2 nm. Il est cependant important de noter que cette valeur ne correspond pas à l'épaisseur réelle du flocon. De manière générale, lors de l'exfoliation d'un matériau de van der Waals, des molécules d'eau s'intercalent entre le substrat et les flocons exfoliés. Les mesures par microscopie à force atomique

de mono-couches de graphène peuvent par exemple mener à des épaisseurs de 1,5 nm [256], au lieu des 0,34 nm attendus. Bien qu'il soit difficile d'estimer de manière précise le nombre de couches constituant ce flocon de hBN, il est cependant clair que nous sommes ici proche de la mono-couche.

[256] LEE et PARK, Review of Scientific Instruments, (2019)

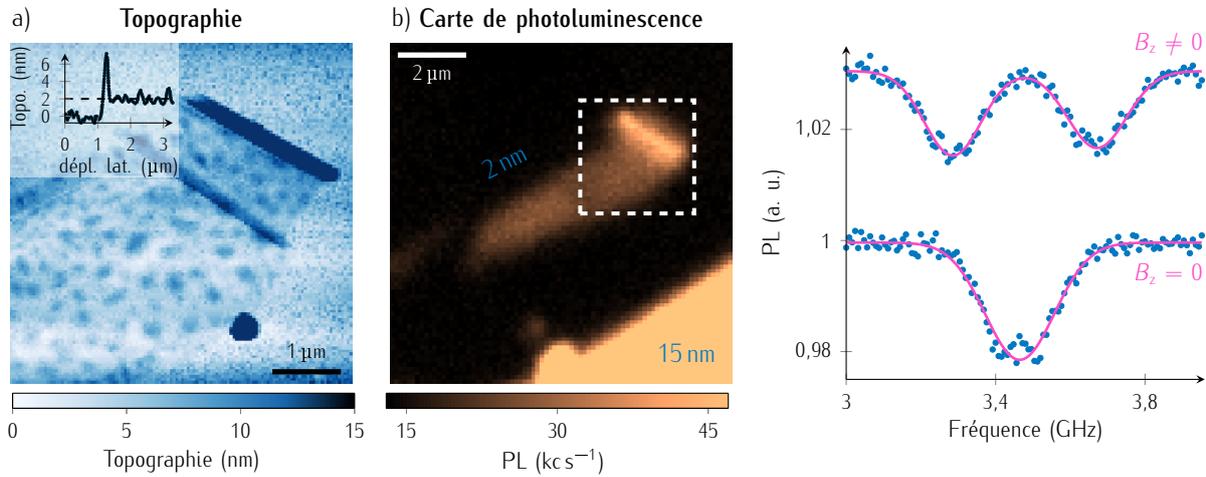


FIGURE 4.18 – (a) Carte de topographie mesurée par microscopie à force atomique. (b) Carte de distribution de photoluminescence (c) Spectre de résonance magnétique sans (bleu) et avec (violet) l'application d'un champ magnétique.

J'ai ensuite voulu savoir si les centres V_{B}^- hébergés dans ce flocon étaient toujours stables et si leur signal de photoluminescence était toujours détectable. J'ai donc enregistré une carte de distribution de photoluminescence. On peut voir sur la figure 4.18 (b) que bien que le signal soit bien plus faible que celui du flocon de 15 nm d'épaisseur à proximité, il est toujours présent. De plus, son spectre de résonance magnétique arbore les raies typiques d'un ensemble de centres V_{B}^- , avec un contraste cependant réduit, de 2%, en raison d'une réduction du rapport signal sur bruit [Fig. 4.18 (c)].

Ces résultats démontrent que les centres V_{B}^- sont toujours stables dans des flocons de h¹⁰BN atteignant quasiment la mono-couche, que leur signal de photoluminescence, bien que faible, reste suffisamment intense pour être détecté et qu'il est toujours possible d'enregistrer leur spectre de résonance magnétique. Ces flocons atomiquement fins sont donc tout indiqués pour être utilisés comme capteur quantique et permettre une proximité ultime avec les échantillons magnétiques d'intérêt.

Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté la réalisation d'un microscope magnétique basé sur un ensemble de centres V_B^- dans des flocons exfoliés de hBN. J'ai pu démontrer son potentiel dans l'imagerie magnétique quantitative de matériaux bidimensionnels magnétiques, avec une sensibilité typique d'environ $100 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ et une résolution spatiale limitée par la diffraction optique. J'ai de plus pu observer un signal de résonance magnétique dans des flocons exfoliés de $h^{10}\text{BN}$ allant jusqu'à 2 nm d'épaisseur, ce qui permettrait une proximité quasi atomique entre le capteur magnétique et l'échantillon d'intérêt.

Même si l'on a pu constater dans les deux premiers chapitres de cette thèse que les performances du microscope NV à balayage restent bien supérieures à celles du microscope à centres V_B^- , ce dernier conserve des avantages non négligeables. Il est bien plus simple à mettre en place, à manipuler et est basé sur les techniques d'exfoliations développées pour les matériaux bidimensionnels, qui sont désormais utilisées de manière routinière dans de nombreux laboratoires dans le monde. De plus, la technique n'en est qu'à ses balbutiements et de nombreux points peuvent encore être améliorés. Par exemple, la simple utilisation de lignes coplanaires permettrait non seulement d'optimiser l'excitation radio-fréquence mais aussi d'améliorer l'efficacité de collection du microscope, et ainsi sa sensibilité par au moins un ordre de grandeur. Le microscope à centres V_B^- a de beaux jours devant lui, avec un avenir tout tracé dans l'étude des matériaux bidimensionnels, de par sa capacité unique à sonder la physique des hétérostructures de van der Waals *in-situ*.

CONCLUSION

Durant cette thèse, j'ai utilisé et développé différents capteurs quantiques afin d'étudier les propriétés magnétiques d'aimants de van der Waals, à température ambiante.

Dans un premier temps, une stratégie permettant d'obtenir un ordre magnétique dans un matériau de van der Waals à température ambiante a été d'exfolier un cristal massif de CrTe_2 , qui est un matériau ferromagnétique présentant une température de Curie $T_C \sim 320$ K. Grâce à la microscopie NV à balayage, j'ai démontré que des flocons exfoliés de CrTe_2 de 25 nm d'épaisseur présentaient toujours un ordre ferromagnétique dans le plan, à température ambiante. En développant un script Python basé sur des simulations magnétiques, j'ai mesuré de manière quantitative l'aimantation de ces flocons. J'ai constaté que pour des gammes d'épaisseurs allant de 35 à 25 nm, l'aimantation mesurée était stable, de l'ordre de $M \sim 24 \text{ kA m}^{-1}$. Ensuite, grâce à l'encapsulation de ces flocons de CrTe_2 par du hBN, j'ai mis en évidence une stabilisation de la phase cristalline ferromagnétique du CrTe_2 , au détriment de phases parasites autres, telles que le Cr_5Te_8 , ce qui mène à des aimantation mesurée bien plus grandes, de 60 kA m^{-1} dans un flocon d'une épaisseur de 25 nm. Dans un second temps, j'ai étudié les propriétés magnétiques de films fins de Fe_5GeTe_2 à température ambiante. Contrairement aux flocons de CrTe_2 de dimensions micrométriques obtenus par exfoliation mécanique, ces films ont été obtenus par épitaxie par jet moléculaire, une technique de croissance permettant d'obtenir des échantillons à grande échelle, sur un substrat d'une taille typique de quelques dizaines de cm^2 . J'ai tout d'abord mesuré une aimantation à saturation $M \sim 60 \text{ kA m}^{-1}$ pour un film de 12 nm d'épaisseur, puis j'ai mis en évidence une augmentation de la température de Curie du Fe_5GeTe_2 pour des structures carrés de dimension $500 \times 500 \text{ nm}^2$. Tous ces résultats démontrent le potentiel du CrTe_2 , ainsi que du Fe_5GeTe_2 pour des applications à température ambiante. Notamment, ces deux aimants de van der Waals sont de bons candidats pour l'étude des transitions de phase magnétiques à deux dimensions. Le CrTe_2 pourrait permettre d'explorer le modèle XY et notamment la transition BKT, qui propose la formation d'un ordre topologique à partir de la formation de paires vortex anti-vortex au dessus d'une certaine température T_{BKT} [33][34]. Le Fe_5GeTe_2 est un système de Heisenberg

quasi-parfait, de part son anisotropie très faible, et pourrait servir de modèle du théorème de Mermin-Wagner [15].

[15] MERMIN et WAGNER, *Physical Review Letters*, (1966)

Je me suis ensuite concentré sur le développement d'un nouveau microscope magnétique, basé sur des capteurs quantiques directement intégrés dans un cristal de van der Waals. L'avantage de ce capteur est qu'il permet de contourner les limitations du centre NV, liées à la nature tridimensionnelle de son cristal hôte, qui sont (i) la proximité limitée entre le centre NV et la surface d'étude, réduisant la sensibilité de la mesure et (ii) l'impossibilité d'obtenir une couche de diamant d'épaisseur mono-atomique et flexible, qui pourrait être intégrée dans une hétérostructure. Je me suis penché sur un ensemble de défauts dans des cristaux massifs mono-isotopiques de $h^{10}\text{BN}$ et $h^{11}\text{BN}$ irradiés neutron, qui présentent des propriétés magnéto-optiques similaires à celles du centre NV du diamant. J'ai identifié ces défauts de manière non-ambigüe au centre V_B^- , par l'analyse de leur structure hyperfine. Enfin, j'ai étudié les propriétés de cohérence des centres V_B^- à température ambiante ainsi qu'à 4 K. J'ai tout d'abord mesuré un temps de relaxation longitudinal $T_1 \sim 16 \mu\text{s}$, limité par les interactions spin-phonons. Je me suis ensuite intéressé au temps de cohérence transverse $T_2^{\text{echo}} \sim 50 \text{ ns}$, majoritairement limité par le bain de spins nucléaires. Toutes ces propriétés font que le centre V_B^- sied parfaitement au développement d'un capteur magnétique bidimensionnel. De plus, le hBN étant exfolié jusqu'à la mono-couche de manière routinière et stable chimiquement, le centre V_B^- a un fort potentiel dans de futures applications de cartographie d'échantillons magnétiques, de variations de température ou même de champs électriques [59][60][61].

[59] HEALEY et al., *ArXiv e-prints*, (2022)

[60] HUANG et al., *Nature Communications*, (2022)

[61] KUMAR et al., *ArXiv e-prints*, (2022)

Pour finir, j'ai montré une preuve de principe d'un microscope magnétique basé sur le centre V_B^- dans hBN. J'ai tout d'abord exfolié un cristal de $h^{10}\text{BN}$ irradié neutron, afin d'obtenir des flocons fins hébergeant des centres V_B^- . J'ai caractérisé la sensibilité magnétique d'un flocon de 85 nm d'épaisseur à $\eta_B = 60 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$. J'ai ensuite assemblé une hétérostructure de van der Waals comprenant ce flocon de hBN et un flocon de CrTe_2 , afin de cartographier le champ magnétique de fuite produit par le CrTe_2 . Puis, en vue d'estimer l'aimantation du flocon de CrTe_2 , j'ai dû adapter les scripts Python initialement développés pour la microscopie NV à balayage à ce nouveau capteur, par la prise en compte de la distribution des centres V_B^- dans l'épaisseur du flocon de $h^{10}\text{BN}$, ainsi que de la résolution spatiale du microscope, limitée par la diffraction optique. J'ai ainsi évalué l'aimantation comme étant aux alentours de 60 kA m^{-1} , ce qui est en bon accord avec les mesures effectués par microscopie NV à balayage, et qui prouve le potentiel du microscope magnétique à centres V_B^- dans l'étude des aimants de van der Waals. Enfin, j'ai pu

démontrer que les centres V_B⁻ étaient stable dans un flocon de hBN ultra-fin, proche de la mono-couche. Ces flocons d'épaisseurs atomiques permettraient de d'obtenir une proximité ultime entre le capteur et la surface d'étude et devraient trouver de nombreuses applications dans la recherche sur les aimants de van der Waals.

Ce travail de thèse encourage la poursuite du développement des techniques d'imagerie magnétiques basées sur les capteurs quantiques pour l'étude des matériaux magnétiques de van der Waals, car ils permettent une mesure non-invasive et quantitative. En particulier, l'utilisation de capteurs quantiques intégrés dans des flocons de hBN d'épaisseur monoatomique tels que le centre V_B⁻ permet d'explorer *in-situ* la physique des matériaux bidimensionnels magnétiques, avec une proximité ultime. Deux points viennent cependant noircir le tableau, concernant la sensibilité magnétique réduite des centres V_B⁻ par rapport à celle du centre NV du diamant, ainsi que la résolution spatiale du microscope à centres V_B⁻, limité par la diffraction optique (~ 500 nm). Cependant, on peut s'attendre à une amélioration de la sensibilité magnétique par l'utilisation de protocoles de découplage dynamique, basés sur des séquences d'écho de spin, ainsi que par des protocoles de polarisation dynamique des spins nucléaires du réseau du hBN [245], et ce dans un futur proche. De plus, il est aussi important de noter que le centre V_B⁻ n'est pas le seul défaut de spin à avoir été observé dans hBN. Bien que très peu étudiés, des défauts associés à des impuretés de carbone ont été observés et même isolés à l'échelle individuelle [199][200] [201]. L'utilisation de techniques de microscopie à super-résolution sur ces défauts permettrait de passer outre la limite de diffraction et d'atteindre une résolution spatiale nanométrique [257][258][259]. Enfin, la croissance de films ultra-fins de hBN par épitaxie permettrait aussi de s'affranchir de l'étape d'exfoliation, qui est une procédure lourde et ne pouvant pas être adaptée pour une production à grande échelle de ces nouveaux capteurs. De plus, ces films ultra-fins s'obtiennent sur des wafers complets, à contrario des flocons exfoliés, dont les dimensions dépassent difficilement les centaines de μm². Les capteurs quantiques de van der Waals n'en sont encore qu'à leurs premiers balbutiements et on devant eux un avenir prometteur.

[245] GAO *et al.*, Nature Materials, (2022)

[199] MENDELSON *et al.*, Nature Materials, (2021)

[200] CHEJANOVSKY *et al.*, Nature Materials, (2021)

[201] STERN *et al.*, Nature Communications, (2022)

[257] KIANINIA *et al.*, Nature Communications, (2018)

PRÉSENTATION DÉTAILLÉE DU MICROSCOPE NV À BALAYAGE

A

Dans cette partie, je vais présenter le dispositif expérimental que j'ai largement utilisé durant mon travail de thèse. Il m'a par exemple servi lors de l'étude de matériaux de van der Waals magnétiques par microscopie NV à balayage (cf [chapitre 2](#)), ou pour effectuer les mesures de temps de cohérence à température cryogénique sur les ensembles de centres V_B^- (cf [chapitre 3](#)).

A.1 *Chemin optique du microscope confocal*

Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la [figure A.1](#). Il est composé de deux parties : le microscope confocal et le microscope à force atomique. Le cœur du microscope confocal est le laser continu Quantum gem à 532 nm, pouvant délivrer une puissance allant de quelques mW à la centaine de mW. Le faisceau laser est tout d'abord collimaté par un télescope, composé de deux lentilles plano-convexes, puis dirigé vers un modulateur acousto-optique (AOM, de l'anglais "Acousto-Optic Modulator") AA opto-electronic MT200-A0.5-VIS. Cet AOM permet de hacher le faisceau laser afin de produire des impulsions laser, avec un temps de montée typique de 10 ns. Le faisceau laser est ensuite couplé dans une fibre optique mono-mode (MM) et à maintien de polarisation (MP). Après le passage dans la fibre, un premier filtre passe-bande (FPB) FL532-1 (532,0(2) nm) nettoie spectralement le laser. Un système de deux miroirs permet d'aligner le laser d'excitation et de l'amener jusqu'à l'objectif de microscope Attocube LT-APO/VIS/0.82, ayant une ouverture numérique $NA = 0.82$ et une distance de travail de $WD = 0,65$ mm. Cet objectif permet d'une part d'exciter le centre NV, en focalisant le faisceau laser, mais aussi de collecter la photoluminescence du centre NV.

La séparation des chemins d'excitation et de collection se fait grâce à un filtre dichroïque LM01-552-25. Le chemin de collection est couplé dans une seconde fibre optique mono-mode SM600. Le cœur de cette fibre, d'un diamètre de quelques μm ,

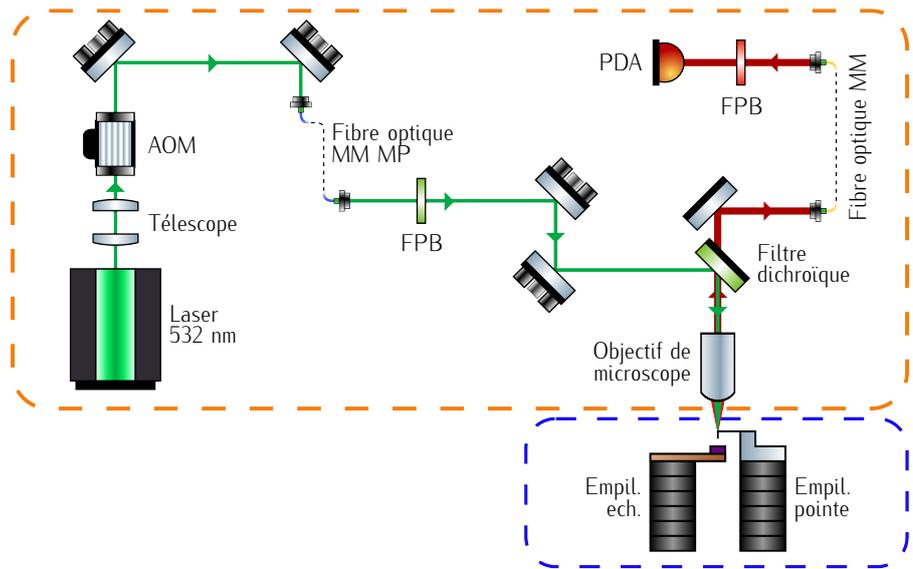


FIGURE A.1 – Schématisation du chemin optique du microscope NV à balayage. Le laser d'excitation est représenté en vert et la photoluminescence du centre NV en rouge. La partie *microscope confocal* est entouré en orange, tandis que la partie *microscope à force atomique* est entourée en bleu.

joue le rôle de trou de confocalité. La fibre amène ensuite les photons collectés vers un deuxième filtre passe-bande (FF01-709/167-25), qui permet de ne conserver que les photons ayant une longueur d'onde correspondante à celle du centre NV. Ces derniers sont ensuite comptés par une photodiode à avalanche en régime de comptage de photon Excelitas SPCM-AQRH-14.

A.2 Composants du microscope à force atomique

La partie bleue, quant à elle, représente le microscope à force atomique, qui sonde localement les échantillons grâce à une pointe. Il est composé de deux empilements de dispositifs piézoélectriques Attocube ANP_{xyz}51 et ANS_{xyz}50, permettant de déplacer l'échantillon (à gauche) et la pointe (à droite) suivant les axes x , y et z . La différence entre les dispositifs ANP et ANS sont leurs portées et leurs précisions. Les ANP, appelés "*positionneurs*", ont une portée de $3 \times 3 \times 2.5 \text{ mm}^3$ mais une précision micrométrique, tandis que les ANS, ou "*scanneurs*", ont une portée réduite, $30 \times 30 \times 4 \text{ }\mu\text{m}^3$ mais une précision nanométrique.

La pointe utilisée en microscopie NV à balayage est basée sur une pointe *Akiyama* et est composée d'un diapason en quartz où est accroché un tube de verre. La pointe en diamant est collée à l'extrémité de ce tube. Un dispositif piézoélectrique se situe

à proximité du diapason, permettant de faire vibrer le système à une fréquence f_{ex} et une amplitude A_{ex} donnée [Fig. A.2]. Il est alors possible de faire entrer le diapason en résonance, dans un mode de vibration permettant une oscillation longitudinale de la pointe en diamant. On dit que le microscope à force atomique opère en mode "tapping". De plus, le quartz étant lui aussi un matériau piézoélectrique, l'amplitude d'oscillation de la pointe peut être détectée électriquement par la lecture du courant piézoélectrique produit par le diapason. De manière générale, les mesures par microscopie à force atomique sont effectuées en régime de modulation d'amplitude. La fréquence d'excitation f_{ex} est fixée à la résonance du diapason et l'amplitude des oscillations de la pointe va dépendre de la distance pointe-surface. La mesure de ce signal permet d'asservir la position suivant l'axe z de l'échantillon, par une boucle de rétro-action permettant de conserver une amplitude d'oscillation constante lors du balayage de l'échantillon. L'enregistrement des variations de position z en fonction de la position (x, y) de la pointe permet alors de mesurer la carte de topographie d'un échantillon.

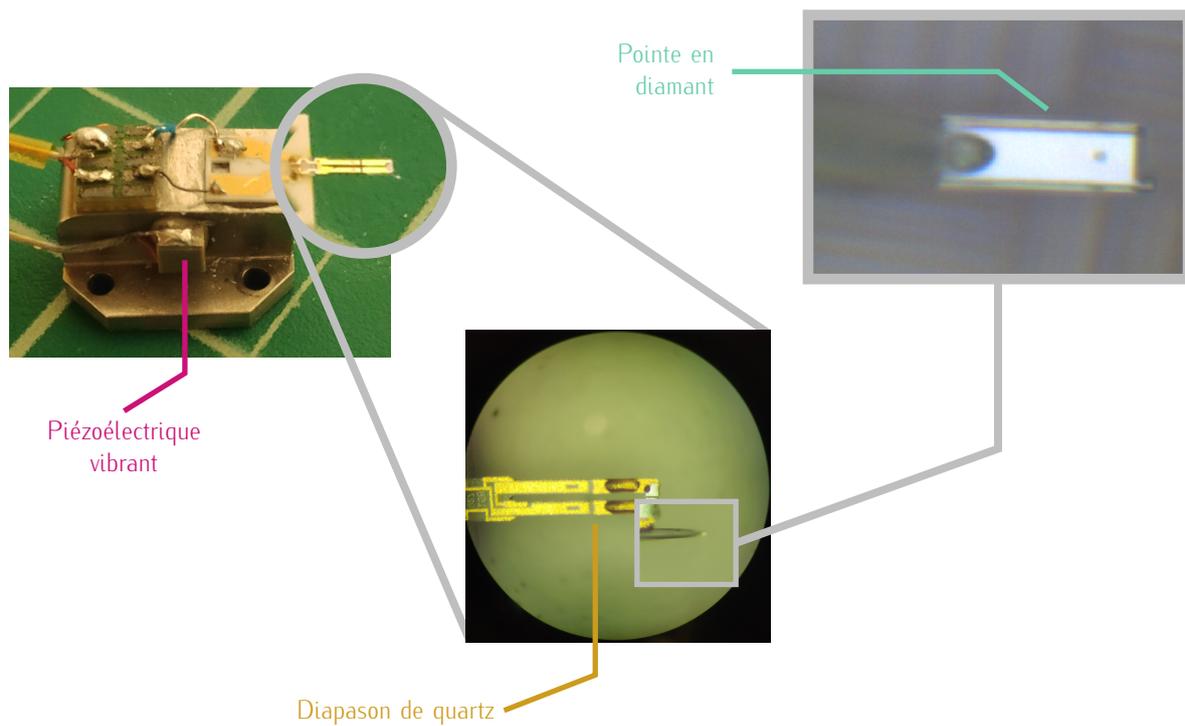


FIGURE A.2 – Photos du porte de pointe, du diapason de quartz, ainsi que de la pointe en diamant.

A.3 *Cryostat à bain d'Helium*

Afin de refroidir l'échantillon à 4 K, le microscope peut être inséré dans un cryostat. Ce dernier est composé d'une cuve d'une contenance de 50 L, qui peut être remplie d'hélium liquide. Le microscope à force atomique ne pouvant pas directement être plongé dans ce bain d'hélium, il est transféré dans un tube, appelé *insert*. L'insert est ensuite scellé et pompé à $\sim 10^{-4}$ mbar, afin d'évacuer l'air et l'humidité, qui pourraient former de la glace lors du refroidissement. Finalement, de l'hélium gazeux est transféré dans l'insert, afin qu'un transfert de chaleur puisse avoir lieu entre le microscope à force atomique et le bain d'hélium.

Ce cryostat à bain d'hélium a l'avantage d'être extrêmement stable, car il ne requiert pas de système de pompage, contrairement aux cryostats à tube pulsé. Cependant, la cuve d'hélium doit être remplie régulièrement, tous les 3 à 4 jours, ce qui limite la prise de mesures.

MÉTHODE DE RECONSTRUCTION DE L'AIMANTATION

Comme nous l'avons vu dans ce manuscrit, l'imagerie magnétique par microscopie NV à balayage permet d'obtenir une carte de la distribution de la composante du champ magnétique B_{NV} , dans un plan parallèle à la surface de l'échantillon magnétique, à une hauteur $z = d_{NV}$. Cependant, comme nous avons pu le constater, ces cartes seules ne permettent pas d'extraire des informations quantitatives sur la structure magnétique de l'échantillon étudié. Pour ce faire, j'ai eu recours soit à des calculs numériques (cf § 1.2.3), soit à des simulations magnétiques (cf § 2.1.4). Une troisième approche consiste à reconstruire la distribution de l'aimantation $M(x, y, z=0)$ de la structure magnétique, à partir de la carte de champ $B_{NV}(x, y, z=d_{NV})$ mesurée par microscopie NV à balayage. On notera que cette méthode peut aussi être appliquée dans le cas de reconstruction de distributions de courants $J(x, y, z=0)$ [163], bien que je ne développerai pas cet aspect ici.

[163] CASOLA, VAN DER SAR et YACOBY, Nature Reviews Materials, (2018)

Dans cette partie, je vais introduire les différentes étapes de calculs permettant de reconstruire l'aimantation d'un échantillon magnétique. Je vais commencer par démontrer comment, à partir de la seule composante de champ B_{NV} , reconstruire les composantes B_x , B_y et B_z . Ensuite, je vais montrer la relation entre champ magnétique et aimantation. Enfin, je vais discuter de cette méthode de reconstruction et de ses limites.

B.1 *Reconstruction du champ magnétique \mathbf{B} à partir de la mesure de l'unique composante B_{NV}*

La microscopie NV par résonance magnétique ne mesure qu'une seule composante du champ magnétique de fuite, B_{NV} [49]. On pourrait alors se dire que pour avoir

accès à une carte de champ magnétique complète, il suffirait d'imager trois fois une même zone d'intérêt selon trois composantes perpendiculaires. C'est sans compter sur les incertitudes relatives au dispositif, entre la position exacte de chaque pixel, l'incertitude sur les angles des trois pointes. Ce qui au final, rendrait une telle mesure extrêmement complexe. Heureusement, la seule composante B_{NV} est suffisante pour reconstruire les trois composantes de \mathbf{B} en n'émettant que quelques hypothèses [260][261]. Tout d'abord, on postule que B_{NV} est mesuré dans un plan parallèle à la surface de l'échantillon et on considère que toutes les sources de champs sont localisées sous la surface de l'échantillon, à $z = 0$, et que la région entre cette surface et notre plan de mesure, pour $z > 0$, est sans courant. Les équations de Maxwell-Gauss et de Maxwell-Ampère dictent donc que

[260] BLAKELY, Potential Theory in Gravity and Magnetic Applications, (1995)
 [261] LIMA et WEISS, Journal of Geophysical Research : Solid Earth, (2009)

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \end{cases} \quad (\text{B.44})$$

Ce qui donne, dans l'espace de Fourier

$$ik_x b_z - \frac{\partial}{\partial z} b_x = 0, \quad (\text{B.45})$$

$$ik_y b_z - \frac{\partial}{\partial z} b_y = 0, \quad (\text{B.46})$$

$$ik_y b_x - ik_x b_y = 0, \quad (\text{B.47})$$

avec b_x , b_y , b_z les transformées de Fourier de B_x , B_y , B_z et $k_i = \frac{2\pi}{i}$ pour $i = x, y$. Les dérivées partielles des équations (B.45) et (B.46) peuvent se réécrire telle que

$$ik_{x,y} b_z = \lim_{\delta z \rightarrow 0} \frac{b_{x,y}(k_x, k_y, z + \delta z) - b_{x,y}(k_x, k_y, z)}{\delta z}. \quad (\text{B.48})$$

En utilisant le principe de propagation dans l'espace de Fourier [260], qui stipule que

$$b(k, z + h) = b(k, z) e^{-kh}, \quad (\text{B.49})$$

avec $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$, on peut réécrire l'équation (B.48) telle que

$$ik_{x,y} b_z = \lim_{\delta z \rightarrow 0} \frac{b_{x,y} (e^{-k\delta z} - 1)}{\delta z}. \quad (\text{B.50})$$

En utilisant le développement limité de la fonction exponentielle, on obtient finalement

$$b_x = -i \frac{k_y}{k} b_z, \quad (\text{B.51})$$

$$b_y = -i \frac{k_x}{k} b_z. \quad (\text{B.52})$$

Ces deux dernières équations ainsi que l'équation (B.47) montrent la relation entre ces trois composantes du champ magnétique \mathbf{B} dans l'espace de Fourier. De plus, la composante B_{NV} peut s'écrire dans l'espace réel [Fig. B.1]

$$B_{NV} = \sin(\theta) \cos(\phi) B_x + \sin(\theta) \sin(\phi) B_y + \cos(\theta) B_z, \quad (\text{B.53})$$

ce qui donne dans l'espace de Fourier

$$b_z = \frac{b_{NV}}{-i \frac{k_x}{k} \sin(\theta) \cos(\phi) - i \frac{k_y}{k} \sin(\theta) \sin(\phi) + \cos(\theta)}. \quad (\text{B.54})$$

Cette dernière équation montre comment reconstruire les composantes de \mathbf{B} à partir de la projection B_{NV} , en passant par l'espace de Fourier. Je vais maintenant me pencher sur la relation entre \mathbf{B} et \mathbf{M} .

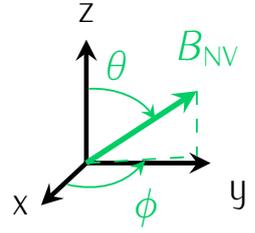


FIGURE B.1 : Composante de champ B_{NV} dans le référentiel du laboratoire.

B.2 Relation entre champ magnétique \mathbf{B} et aimantation \mathbf{M}

Considérons un matériau ferromagnétique d'aimantation \mathbf{M} . On peut définir un volume infinitésimal d^3r' comme étant un dipôle magnétique de moment $\mathbf{m}(\mathbf{r}')$. Le champ magnétique produit par un tel dipôle, mesuré à un point \mathbf{r} vaut

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3\mathbf{m}(\mathbf{r}')(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} - \frac{\mathbf{m}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \right) d^3r'. \quad (\text{B.55})$$

Le champ magnétique produit par le matériau ferromagnétique entier correspond donc à l'intégration sur le volume V de l'équation (B.55)

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \iiint_V \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3\mathbf{M}(\mathbf{r}')(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} - \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \right) d^3r'. \quad (\text{B.56})$$

Plaçons nous maintenant le cas plus simple d'une surface magnétique aimantée suivant l'axe z , située dans le plan $z' = 0$. La composante du champ magnétique suivant l'axe z peut alors s'écrire

$$B_z(\mathbf{r}) = \iint_S \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3M_z(\mathbf{r}')z^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} - \frac{M_z(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \right) d^2r'. \quad (\text{B.57})$$

Cette équation peut être écrite comme la convolution de l'aimantation par une fonction de Green

$$B_z(\mathbf{r}) = \iint_S M_z(\mathbf{r}') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^2r', \quad (\text{B.58})$$

où la fonction de Green est décrite par l'équation

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3z^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \right). \quad (\text{B.59})$$

Un passage dans l'espace de Fourier permet de transformer cette convolution en une simple multiplication

$$b_z(k_x, k_y, z) = m_z(k_x, k_y, 0)g(k_x, k_y, z), \quad (\text{B.60})$$

en considérant la transformée de Fourier de la fonction de Green comme

$$g(k_x, k_y, z) = \frac{\mu_0}{2} k e^{-kz}. \quad (\text{B.61})$$

Ainsi, l'équation (B.60) représente une relation simple permettant de calculer la composante du champ magnétique B_z à partir de l'aimantation \mathbf{M} , dans l'espace de Fourier. Les autres composantes b_x et b_y peuvent aussi être calculées, grâce aux équations (B.51) et (B.52). De plus, une simple division de l'équation (B.61) permet d'obtenir l'opération inverse, c'est-à-dire le calcul de l'aimantation à partir du champ magnétique

$$\begin{aligned} m_z(k_x, k_y, 0) &= \frac{b_z(k_x, k_y, z)}{g(k_x, k_y, z)} \\ &= b_z(k_x, k_y, z) \frac{2}{\mu_0 k} e^{kz}. \end{aligned} \quad (\text{B.62})$$

Finalement, la distribution d'aimantation M_z peut être calculée en repassant dans l'espace réel. Cet exemple simple illustre la méthode de reconstruction de l'aimantation \mathbf{M} à partir de la mesure d'une des composantes du champ magnétique \mathbf{B} [262]. Je vais maintenant discuter des limites de cette méthode.

[262] T. et al., IEEE Transactions on Magnetics, (1996)

B.3 Limitations de la méthode de reconstruction de l'aimantation

Tout d'abord, la division dans l'équation (B.62) par l'équation de Green peut mener à des divergences. En effet, dans le cas où b_z est faible et lorsque k est élevé, typiquement dans des zones de champs nuls mais où le bruit de la mesure domine, on a une explosion du terme exponentiel. Ce problème peut cependant être mitigé par l'ajout d'une fonction de filtre passe-bas, qui atténue les fluctuations hautes-fréquences dues au bruit de la mesure. Malgré cela, l'amplification du bruit magnétique limite grandement l'application de la reconstruction de l'aimantation. En

effet, que ce soit pour la reconstruction d'une aimantation dans le plan, ou alors pour une reconstruction à partir des composantes de champ B_x ou B_y , il a été démontré que la méthode n'était pas efficace [165].

De plus, nous avons pu constater que dans le cas d'une aimantation uni-axiale, il n'existe qu'une unique solution à l'équation (B.62). Cependant, dans le cas général, la relation entre le champ magnétique \mathbf{B} et l'aimantation \mathbf{M} peut être décrit dans l'espace de Fourier par la relation [263][164]

$$\begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = \frac{\mu_0 k}{2} e^{-kz} \begin{pmatrix} k_x^2/k & k_x k_y/k & i k_x \\ k_x k_y/k & k_y^2/k & i k_y \\ i k_x & i k_y & -k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix}. \quad (\text{B.63})$$

Nous avons donc d'un côté les trois composantes de l'aimantation, qui sont indépendantes entre-elles, et de l'autre les trois composantes du champ magnétique, qui ne sont pas indépendantes, comme nous l'avons vu au § B.1. Pour une distribution de champ magnétique \mathbf{B} mesurée, il existe donc une infinité de configuration d'aimantation possible. D'autre part, en ne considérant que notre surface magnétique, dans un espace sans courants, le théorème d'ampère stipule que le champ magnétique \mathbf{B} peut être décrit par un potentiel scalaire Φ , tel que $\mathbf{B} = -\mu_0 \nabla \Phi$, avec

$$\phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \iiint_V \frac{\nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}'. \quad (\text{B.64})$$

Ainsi, la mesure du champ magnétique \mathbf{B} ne donne pas d'information sur \mathbf{M} directement, mais sur $\nabla \mathbf{M}$. Toute composante d'aimantation présentant une divergence nulle ne pourra donc pas être distinguée par la mesure du champ magnétique.

Pour résumer, la reconstruction de l'aimantation \mathbf{M} à partir d'une carte de distribution de champ \mathbf{B} n'est pas une entreprise aisée. D'une part, la reconstruction n'est valable que dans le cas où l'aimantation est uni-axiale et de plus, les phénomènes d'amplification du bruit magnétique limite cette méthode à des aimantations normales au plan et pour des cartes de la composante de champ magnétique B_z . Cependant, lorsqu'elle est utilisée dans les bonnes conditions, cette technique se montre robuste et a d'ailleurs été utilisées dans de nombreuses occasions, démontrant son potentiel [263][164][56][89].

[165] BROADWAY et al., Physical Review Applied, (2020)

[263] SAR et al., Nature Communications, (2015)

[164] DOVZHENKO et al., Nature Communications, (2018)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. ROLLO, A. FINCO, R. TANOS, F. FABRE, T. DEVOLDER, I. ROBERT-PHILIP et V. JACQUES. *Quantitative study of the response of a single NV defect in diamond to magnetic noise*. *Phys. Rev. B* 103, 235418 (2021).
- [2] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA et A. A. FIRSOV. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. *Science* 306, 666-669 (2004).
- [3] A. K. GEIM et K. S. NOVOSELOV. *The rise of graphene*. *Nature Materials* 6, 183-191 (2007).
- [4] A. K. GEIM. *Graphene: status and prospects*. *Science* 324, 1530-1534 (2009).
- [5] K. S. NOVOSELOV, V. I. FAL'KO, L. COLOMBO, P. R. GELLERT, M. G. SCHWAB et K. KIM. *A roadmap for graphene*. *Nature* 490, 192-200 (2012).
- [6] R. MAS-BALLESTÉ, C. GÓMEZ-NAVARRO, J. GÓMEZ-HERRERO et F. ZAMORA. *2D materials: To graphene and beyond*. *Nanoscale* 3, 20-30 (2011).
- [7] M. XU, T. LIANG, M. SHI et H. CHEN. *Graphene-Like Two-Dimensional Materials*. *Chemical* 113, 3766-3798 (2013).
- [8] A. K. GEIM et I. V. GRIGORIEVA. *Van der Waals heterostructures*. *Nature* 499, 419-425 (2013).
- [9] Y. LIU, N. O. WEISS, X. DUAN, H. C. CHENG, Y. HUANG et X. DUAN. *Van der Waals heterostructures and devices*. *Nature Reviews Materials* 1 (2016).
- [10] K. S. NOVOSELOV, A. MISHCHENKO, A. CARVALHO et A. H. CASTRO NETO. *2D materials and van der Waals heterostructures*. *Science* 353 (2016).
- [11] W. HAN, R. K. KAWAKAMI, M. GMITRA et J. FABIAN. *Graphene spintronics*. *Nature Nanotechnology* 9, 794-807 (2014).
- [12] A. AVSAR, D. UNUCHEK, J. LIU, O. L. SANCHEZ, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, B. ÖZYILMAZ et Andras Kis. *Optospintronics in Graphene via Proximity Coupling*. *ACS Nano* 11, 11678-11686 (2017).
- [13] Y. K. LUO, J. XU, T. ZHU, G. WU, E. J. MCCORMICK, W. ZHAN, M. R. NEUPANE et R. K. KAWAKAMI. *Opto-Valleytronic Spin Injection in Monolayer MoS₂/Few-Layer Graphene Hybrid Spin Valves*. *Nano Letters* 17, 3877-3883 (2017).

- [14] L. J. JONGH. *Magnetic properties of layered transition metal compounds. PCMALS 9* (1990).
- [15] N. D. MERMIN et H. WAGNER. *Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. Physical Review Letters* 17, 1133–1136 (1966).
- [16] P. BRUNO. *Magnetization and Curie Temperature of Ferromagnetic Ultrathin Films: The Influence of Magnetic Anisotropy and Dipolar Interactions. MRS Proceedings* 231, 299–310 (1991).
- [17] B. HUANG, G. CLARK, E. NAVARRO-MORATALLA, Dahlia R. KLEIN, R. CHENG, K. L. SEYLER, D. ZHONG, E. SCHMIDGALL, M. A. MCGUIRE, D. H. COBDEN, W. YAO, D. XIAO, P. JARILLO-HERRERO et X. XU. *Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. Nature* 546, 270–273 (2017).
- [18] C. GONG, L. LI, Z. LI, H. JI, A. STERN, Y. XIA, T. CAO, W. BAO, C. WANG, Y. WANG, Z. Q. QIU, R. J. CAVA, S. G. LOUIE, J. XIA et X. ZHANG. *Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. Nature* 546, 265–269 (2017).
- [19] D. J. O'HARA, T. ZHU, A. H. TROUT, A. S. AHMED, Y. K. LUO, C. H. LEE, M. R. BRENNER, S. RAJAN, J. A. GUPTA, D. W. McCOMB et R. K. KAWAKAMI. *Room Temperature Intrinsic Ferromagnetism in Epitaxial Manganese Selenide Films in the Monolayer Limit. Nano Letters* 18, 3125–3131 (2018).
- [20] Z. FEI, B. HUANG, P. MALINOWSKI, W. WANG, T. SONG, J. SANCHEZ, W. YAO, D. XIAO, X. ZHU, A. F. MAY, W. WU, D. H. COBDEN, J.-H. CHU et X. XU. *Two-dimensional itinerant ferromagnetism in atomically thin Fe₃GeTe₂. Nature Materials* 17, 778–782 (2018).
- [21] Y. DENG, Y. YU, Y. SONG, J. ZHANG, N. Z. WANG, Z. SUN, Y. YI, Y. Z. WU, S. WU, J. ZHU, J. WANG, X. H. CHEN et Y. ZHANG. *Gate-tunable room-temperature ferromagnetism in two-dimensional Fe₃GeTe₂. Nature* 563, 94–99 (2018).
- [22] J.-U. LEE, Su. LEE, J. H. RYOO, S. KANG, T. Y. KIM, P. KIM, C.-H. PARK, J.-G. PARK et H. CHEONG. *Ising-Type Magnetic Ordering in Atomically Thin FePS₃. Nano Letters* 16, 7433–7438 (2016).
- [23] X. WANG, K. DU, Y. Y. FREDRIK LIU, P. HU, J. ZHANG, Q. ZHANG, M. H. S. OWEN, X. LU, C. K. GAN, P. SENGUPTA, C. KLOC et Q. XIONG. *Raman spectroscopy of atomically thin two-dimensional magnetic iron phosphorus trisulfide (FePS₃) crystals. 2D Materials* 3, 031009 (2016).

- [24] C.-T. KUO, M. NEUMANN, K. BALAMURUGAN, H. J. PARK, S. KANG, H. W. SHIU, J. H. KANG, B. H. HONG, M. HAN, T. W. NOH et J.-G. PARK. **Exfoliation and Raman Spectroscopic Fingerprint of Few-Layer NiPS₃ Van der Waals Crystals**. *Scientific Reports* 6, 20904 (2016).
- [25] R. ZHU, W. ZHANG, W. SHEN, P. K. J. WONG, Q. WANG, Q. LIANG, Z. TIAN, Y. ZHAI, C. QIU et A. T. S. WEE. **Exchange Bias in van der Waals CrCl₃/Fe₃GeTe₂ Heterostructures**. *Nano Letters* 20, 5030–5035 (2020).
- [26] E. COBAS, A. L. FRIEDMAN, O. M. J. van't ERVE, J. T. ROBINSON et B. T. JONKER. **Graphene As a Tunnel Barrier: Graphene-Based Magnetic Tunnel Junctions**. *Nano Letters* 12, 3000–3004 (2012).
- [27] M. PIQUEMAL-BANCI, R. GALCERAN, F. GODEL, S. CANEVA, M.-B. MARTIN, R. S. WEATHERUP, P. R. KIDAMBI, K. BOUZEHOUE, S. XAVIER, A. ANANE, F. PETROFF, A. FERT, S. M.-M. DUBOIS, J.-C. CHARLIER, J. ROBERTSON, S. HOFMANN, B. DLUBAK et P. SENEOR. **Insulator-to-Metallic Spin-Filtering in 2D-Magnetic Tunnel Junctions Based on Hexagonal Boron Nitride**. *ACS Nano* 12, 4712–4718 (2018).
- [28] Z. WANG, D. SAPKOTA, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, D. MANDRUS et A. F. MORPURGO. **Tunneling Spin Valves Based on Fe₃GeTe₂/hBN/Fe₃GeTe₂ van der Waals Heterostructures**. *Nano Letters* 18, 4303–4308 (2018).
- [29] Z. WANG, I. GUTIÉRREZ-LEZAMA, N. UBRIG, M. KRONER, M. GIBERTINI, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, A. IMAMOĞLU, E. GIANNINI et A. F. MORPURGO. **Very large tunneling magnetoresistance in layered magnetic semiconductor CrI₃**. *Nature Communications* 9, 2516 (2018).
- [30] S. JIANG, J. SHAN et K. F. MAK. **Electric-field switching of two-dimensional van der Waals magnets**. *Nature Materials* 17, 406–410 (2018).
- [31] B. HUANG, G. CLARK, D. R. KLEIN, D. MACNEILL, E. NAVARRO-MORATALLA, K. L. SEYLER, N. WILSON, M. A. MCGUIRE, D. H. COBDEN, D. XIAO, W. YAO, P. JARILLO-HERRERO et X. XU. **Electrical control of 2D magnetism in bilayer CrI₃**. *Nature Nanotechnology* 13, 544–548 (2018).
- [32] S. JIANG, L. LI, Z. WANG, K. F. MAK et J. SHAN. **Controlling magnetism in 2D CrI₃ by electrostatic doping**. *Nature Nanotechnology* 13, 549–553 (2018).
- [33] J. M. KOSTERLITZ et D. J. THOULESS. **Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems**. *Journal of Physics C : Solid State Physics* 6, 1181–1203 (1973).

- [34] V. L. BEREZINSKII. Destruction of Long-range Order in One-dimensional and Two-dimensional Systems having a Continuous Symmetry Group I. Classical Systems. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* 32, 493 (1971).
- [35] J. K. FURDYNA. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics* 64, R29–R64 (1988).
- [36] H. OHNO. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science* 281, 951–956 (1998).
- [37] E. VÉLEZ-FORT et al. Ferromagnetism and Rashba Spin–Orbit Coupling in the Two-Dimensional (V,Pt)Se₂ Alloy. *ACS Applied Electronic Materials* 4, 259–268 (2022).
- [38] P. MALLET, H. BOUKARI, A. MARTY, C. VERGNAUD, F. BONELL et M. JAMET. Alloying 2D VSe₂ with Pt : from a charge density wave state to a disordered insulator. *arXiv* (2022).
- [39] S. J. YUN, D. L. DUONG, D. M. HA, K. SINGH, T. L. PHAN, W. CHOI, Y.-M. KIM et Y. H. LEE. Ferromagnetic Order at Room Temperature in Monolayer WSe₂ Semiconductor via Vanadium Dopant. *Advanced Science* 7, 1903076 (2020).
- [40] S. LIU, X. YUAN, Y. ZOU, Y. SHENG, C. HUANG, E. ZHANG, J. LING, Y. LIU, W. WANG, C. ZHANG, J. ZOU, K. WANG et F. XIU. Wafer-scale two-dimensional ferromagnetic Fe₃GeTe₂ thin films grown by molecular beam epitaxy. *npj 2D Materials and Applications* 1, 30 (2017).
- [41] D. WEBER, A. H. TROUT, D. W. McCOMB et J. E. GOLDBERGER. Decomposition-Induced Room-Temperature Magnetism of the Na-Intercalated Layered Ferromagnet Fe_{3-x}GeTe₂. *Nano Letters* 19, 5031–5035 (2019).
- [42] H. WANG, Y. LIU, P. WU, W. HOU, Y. JIANG, X. LI, C. PANDEY, D. CHEN, Q. YANG, D. WEI, N. LEI, W. KANG, L. WEN, T. NIE, W. ZHAO et K. L. WANG. Above Room-Temperature Ferromagnetism in Wafer-Scale Two-Dimensional van der Waals Fe₃GeTe₂ Tailored by a Topological Insulator. *ACS Nano* 14, 10045–10053 (2020).
- [43] M. BONILLA, S. KOLEKAR, Y. MA, H. C. DIAZ, V. KALAPPATTIL, R. DAS, T. EGGERS, H. R. GUTIERREZ, M.-H. PHAN et M. BATZILL. Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates. *Nature Nanotechnology* 13, 289–293 (2018).

- [44] J. FENG et al. *Electronic Structure and Enhanced Charge-Density Wave Order of Monolayer VSe₂*. *Nano Letters* 18, 4493–4499 (2018).
- [45] W. XIONG, L. DIAN, L. ZEJUN, W. CHANGZHENG, C. CHI-MING, C. GANG et X. XIAODONG. *Ferromagnetism in 2D Vanadium Diselenide*. *ACS Nano* 15, 16236–16241 (2021).
- [46] M. BODE. *Spin-polarized scanning tunnelling microscopy*. *Reports on Progress in Physics* 66, 523–582 (2003).
- [47] R. WIESENDANGER, H. J. GUNTHERODT, G. GUNTHERODT, R. J. GAMBINO et R. RUF. *Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope*. *Physical Review Letters* 65, 247–250 (1990).
- [48] U. HARTMANN. *Magnetic force microscopy*. *Annual Review of Materials Science* 29, 53–87 (1999).
- [49] G. BALASUBRAMANIAN, I. Y. CHAN, R. KOLESOV, M. AL-HMOUD, J. TISLER, C. SHIN, C. KIM, A. WOJCIK, P. R. HEMMER, A. KRUEGER, T. HANKE, A. LEITENSTORFER, R. BRATSCHITSCH, F. JELEZKO et J. WRACHTRUP. *Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions*. *Nature* 455, 648–651 (2008).
- [50] K. GAURAV RANA, A. FINCO, F. FABRE, S. CHOUAIEB, A. HAYKAL, L. D. BUDA-PREJBEANU, O. FRUCHART, S. LE DENMAT, P. DAVID, M. BELMEGUENAI, T. DENNEULIN, R. E. DUNIN-BORKOWSKI, G. GAUDIN, V. JACQUES et O. BOULLE. *Room-Temperature Skyrmions at Zero Field in Exchange-Biased Ultrathin Films*. *Phys. Rev. Applied* 13, 044079 (2020).
- [51] I. GROSS, L. J. MARTINEZ, 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 et V. JACQUES. *Direct measurement of interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction in X vertical bar CoFeB vertical bar MgO heterostructures with a scanning NV magnetometer (X=Ta, TaN, and W) Direct measurement of interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction in X|CoFeB*. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics* 94, 064413 (2016).
- [52] P. APPEL, B. J. SHIELDS, T. KOSUB, N. HEDRICH, R. HÜBNER, J. FASSBENDER, D. MAKAROV et P. MALETINSKY. *Nanomagnetism of Magnetoelectric Granular Thin-Film Antiferromagnets*. *Nano Letters* 19, 1682–1687 (2019).
- [53] A. HAYKAL, J. FISCHER, W. AKHTAR, J. Y. CHAULEAU, D. SANDO, A. FINCO, F. GODEL, Y. A. BIRKHÖLZER, C. CARRÉTERO, N. JAOUEN, M. BIBES, M. VIRET, S. FUSIL, V. JACQUES et V. GARCIA. *Antiferromagnetic textures in BiFeO₃ controlled by strain and electric field*. *Nature Communications* 11, 1–7 (2020).

- [54] M. J. H. KU, T. X. ZHOU, Q. LI, Y. J. SHIN, J. K. SHI, C. BURCH, L. E. ANDERSON, A. T. PIERCE, Y. XIE, A. HAMO, U. VOOL, H. ZHANG, F. CASOLA, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, M. M. FOGLER, P. KIM, A. YACOBY et R. L. WALSWORTH. *Imaging viscous flow of the Dirac fluid in graphene*. *Nature* 583, 537–541 (2020).
- [55] M. L. PALM, W. S. HUXTER, P. WELTER, S. ERNST, P. J. SCHEIDEGGER, S. DIESCH, K. CHANG, P. RICKHAUS, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, K. ENSSLIN et C. L. DEGEN. *Imaging of Submicroampere Currents in Bilayer Graphene Using a Scanning Diamond Magnetometer*. *Phys. Rev. Applied* 17, 054008 (2022).
- [56] L. THIEL, Z. WANG, M. A. TSCHUDIN, D. ROHNER, I. GUTIÉRREZ-LEZAMA, N. UBRIG, M. GIBERTINI, E. GIANNINI, A. F. MORPURGO et P. MALETINSKY. *Probing magnetism in 2D materials at the nanoscale with single-spin microscopy*. *Science* 364, 973–976 (2019).
- [57] T. SONG, Q. C. SUN, E. ANDERSON, C. WANG, J. QIAN, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, M. A. MCGUIRE, R. STÖHR, D. XIAO, T. CAO, J. WRACHTRUP et X. XU. *Direct visualization of magnetic domains and moiré magnetism in twisted 2D magnets*. *Science* 374, 1140–1144 (2021).
- [58] A. GOTTSCHOLL, M. KIANINIA, V. SOLTAMOV, S. ORLINSKII, G. MAMIN, C. BRADAC, C. KASPER, K. KRAMBROCK, A. SPERLICH, M. TOTH, I. AHARONOVICH et V. DYAKONOV. *Initialization and read-out of intrinsic spin defects in a van der Waals crystal at room temperature*. *Nature Materials* 19, 540–545 (2020).
- [59] A. J. HEALEY, S. C. SCHOLTEN, T. YANG, J. A. SCOTT, G. J. ABRAHAMS, I. O. ROBERTSON, X. F. HOU, Y. F. GUO, S. RAHMAN, Y. LU, M. KIANINIA, I. AHARONOVICH et J-P. TETIENNE. *Quantum microscopy with van der Waals heterostructures*. *ArXiv e-prints* (2022).
- [60] M. HUANG, J. ZHOU, D. CHEN, H. LU, N. J. MCLAUGHLIN, S. LI, M. ALGHAMDI, D. DJUGBA, J. SHI, H. WANG et C. R. DU. *Wide field imaging of van der Waals ferromagnet Fe₃GeTe₂ by spin defects in hexagonal boron nitride*. *Nature Communications* 13, 5369 (2022).
- [61] P. KUMAR, F. FABRE, A. DURAND, T. CLUA-PROVOST, J. LI, J. H. EDGAR, N. ROUGEMAILLE, J. CORAUX, X. MARIE, P. RENUCCI, C. ROBERT, I. ROBERT-PHILIP, B. GIL, G. CASSABOIS, A. FINCO et V. JACQUES. *Magnetic imaging with spin defects in hexagonal boron nitride*. *ArXiv e-prints*, 1–5 (2022).
- [62] G. BOERO, M. DEMIERRE, P. A. BESSE et R. S. POPOVIC. *Micro-Hall devices: Performance, technologies and applications*. *Sensors and Actuators, A : Physical* 106, 314–320 (2003).

- [63] D. VASYUKOV, Y. ANAHORY, L. EMBON, D. HALBERTAL, J. CUPPENS, L. NEEMAN, A. FINKLER, Y. SEGEV, Y. MYASOEDOV, M. L. RAPPAPORT, M. E. HUBER et E. ZELDOV. *A scanning superconducting quantum interference device with single electron spin sensitivity*. *Nature Nanotechnology* 8, 639–644 (2013).
- [64] O. KAZAKOVA, R. PUTTOCK, C. BARTON, H. CORTE-LEÓN, M. JAAFAR, V. NEU et A. ASENJO. *Frontiers of magnetic force microscopy*. *Journal of Applied Physics* 125 (2019).
- [65] E. MARCHIORI, L. CECCARELLI, N. ROSSI, L. LORENZELLI, C. L. DEGEN et M. POGGIO. *Nanoscale magnetic field imaging for 2D materials*. *Nature Reviews Physics* 4, 49–60 (2022).
- [66] G. BINNING, H. ROHRER, Ch. GERBER et E. WEIBEL. *Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy*. *Physical Review Letters* 49, 6196 (1982).
- [67] D. WORTMANN, S. HEINZE, Ph KURZ, G. BIHLMAYER et S. BLÜGEL. *Resolving complex atomic-scale spin structures by spin-polarized scanning tunneling microscopy*. *Physical Review Letters* 86, 4132–4135 (2001).
- [68] R. WIESENDANGER. *Spin mapping at the nanoscale and atomic scale*. *Reviews of Modern Physics* 81, 1495–1550 (2009).
- [69] A. FINKLER, Y. SEGEV, Y. MYASOEDOV, M. L. RAPPAPORT, L. NE'EMAN, D. VASYUKOV, E. ZELDOV, M. E. HUBER, J. MARTIN et A. YACOBY. *Self-aligned nanoscale SQUID on a tip*. *Nano Letters* 10, 1046–1049 (2010).
- [70] A. FINKLER, D. VASYUKOV, Y. SEGEV, L. NEEMAN, E. O. LACHMAN, M. L. RAPPAPORT, Y. MYASOEDOV, E. ZELDOV et M. E. HUBER. *Scanning superconducting quantum interference device on a tip for magnetic imaging of nanoscale phenomena*. *Review of Scientific Instruments* 83 (2012).
- [71] Y. MARTIN et H. K. WICKRAMASINGHE. *Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000 Å resolution*. *Applied Physics Letters* 50, 1455–1457 (1987).
- [72] J. J. SÁENZ, N. GARCÍA, P. GRÜTTER, E. MEYER, H. HEINZELMANN, R. WIESENDANGER, L. ROSENTHALER, H. R. HIDBER et H. J. GÜNTHERODT. *Observation of magnetic forces by the atomic force microscope*. *Journal of Applied Physics* 62, 4293–4295 (1987).
- [73] A. MOSER, M. XIAO, P. KAPPENBERGER, K. TAKANO, W. WERESIN, Y. IKEDA, H. Do et H. J. HUG. *High-resolution magnetic force microscopy study of high-density transitions in perpendicular recording media*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 287, 298–302 (2005).

- [74] I. SCHMID, M. A. MARIONI, P. KAPPENBERGER, S. ROMER, M. PARLINSKA-WOJTAN, H. J. HUG, O. HELLWIG, M. J. CAREY et E. E. FULLERTON. **Exchange bias and domain evolution at 10 nm scales.** *Physical Review Letters* 105, 1-4 (2010).
- [75] L. M. DE LÉPINAY, B. PIGEAU, B. BESGA, P. VINCENT, P. PONCHARAL et O. ARCIZET. **A universal and ultrasensitive vectorial nanomechanical sensor for imaging 2D force fields.** *Nature Nanotechnology* 12, 156-162 (2017).
- [76] N. ROSSI, F. R. BRAAKMAN, D. CAEDDU, D. VASYUKOV, G. TÛTÛNCÛOGLU, I. M. A. FONTCUBERTA et M. POGGIO. **Vectorial scanning force microscopy using a nanowire sensor.** *Nature Nanotechnology* 12, 150-155 (2017).
- [77] A. SIRIA et A. NIGUÈS. **Electron beam detection of a Nanotube Scanning Force Microscope.** *Scientific Reports* 7, 1-6 (2017).
- [78] R. C. JAKLEVIC, JOHN LAMBE, A. H. SILVER et J. E. MERCEREAU. **Quantum interference effects in Josephson tunneling.** *Physical Review Letters* 12, 159-160 (1964).
- [79] C. GRANATA et A. VETTOLIERE. **Nano Superconducting Quantum Interference device: A powerful tool for nanoscale investigations.** *Physics Reports* 614, 1-69 (2016).
- [80] K. BAGANI, J. SARKAR, A. URI, M. L. RAPPAPORT, M. E. HUBER, E. ZELDOV et Y. MYASOEDOV. **Sputtered Mo66Re34 SQUID-on-Tip for High-Field Magnetic and Thermal Nanoimaging.** *Physical Review Applied* 12, 1 (2019).
- [81] B. M. CHERNOBROD et G. P. BERMAN. **Spin microscope based on optically detected magnetic resonance.** *Journal of Applied Physics* 97 (2005).
- [82] J. KÖHLER, J. A. J. M. DISSELHORST, M. C. J. M. DONCKERS, E. J. J. GROENEN, J. SCHMIDT et W. E. MOERNER. **Magnetic resonance of a single molecular spin.** *Nature* 363, 242-244 (1993).
- [83] J. WRACHTRUP, C. VON BORCZYKOWSKI, J. BERNARD, M. ORRIT et R. BROWN. **Optical detection of magnetic resonance in a single molecule.** *Nature* 363, 244-245 (1993).
- [84] J. R. MAZE, P. L. STANWIX, J. S. HODGES, S. HONG, J. M. TAYLOR, P. CAPPELLARO, L. JIANG, M. V. Gurudev DUTT, E. TOGAN, A. S. ZIBROV, A. YACOBY, R. L. WALSWORTH et M. D. LUKIN. **Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond.** *Nature* 455, 644-647 (2008).

- [85] L. RONDIN, J. P. TETIENNE, P. SPINICELLI, C. DAL SAVIO, K. KARRAI, G. DANTELLE, A. THIAVILLE, S. ROHART, J. F. ROCH et V. JACQUES. *Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer*. *Applied Physics Letters* 100 (2012).
- [86] P. MALETINSKY, S. HONG, M. S. GRINOLDS, B. HAUSMANN, M. D. LUKIN, R. L. WALSWORTH, M. LONCAR et A. YACOBY. *A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres*. *Nat. Nanotech.* 7, 320-324 (2012).
- [87] Z. QIU, A. HAMO, U. VOOL, T. X. ZHOU et A. YACOBY. *Nanoscale Electric Field Imaging with an Ambient Scanning Quantum Sensor Microscope*. *ArXiv e-prints* (2022).
- [88] D. M. TOYLI, C. F. De las CASAS, D. J. CHRISTLE, V. V. DOBROVITSKI et D. D. AWSCHALOM. *Fluorescence thermometry enhanced by the quantum coherence of single spins in diamond*. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 8417-8421 (2013).
- [89] Q. C. SUN, T. SONG, E. ANDERSON, A. BRUNNER, J. FÖRSTER, T. SHALOMAYEVA, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, J. GRÄFE, R. STÖHR, X. XU et J. WRACHTRUP. *Magnetic domains and domain wall pinning in atomically thin CrBr₃ revealed by nanoscale imaging*. *Nature Communications* 12, 1-7 (2021).
- [90] L. RONDIN, G. DANTELLE, A. SLABLAB, F. GROSSHANS, F. TREUSSART, P. BERGONZO, S. PERRUCHAS, T. GACOIN, M. CHAIGNEAU, H. C. CHANG, V. JACQUES et J. F. ROCH. *Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds*. *Physical Review B* 82 (2010).
- [91] N. ASLAM, G. WALDHERR, P. NEUMANN, F. JELEZKO et J. WRACHTRUP. *Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection*. *New Journal of Physics* 15 (2013).
- [92] M. W. DOHERTY, N. B. MANSON, P. DELANEY et L. C.L. HOLLENBERG. *The negatively charged nitrogen-vacancy centre in diamond: The electronic solution*. *New Journal of Physics* 13 (2011).
- [93] A. GRUBER, A. DRÄBENSTEDT, C. TIETZ, L. FLEURY, J. WRACHTRUP et C. VON BORCZYKOWSKI. *Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers*. 1997.

- [94] G. DAVIES, M. F. HAMER et William Charles PRICE. *Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond*. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 348, 285–298 (1976).
- [95] C. KURTSIEFER, S. MAYER, P. ZARDA et H. WEINFURTER. *Stable solid-state source of single photons*. *Physical Review Letters* 85, 290–293 (2000).
- [96] R. BROURI, A. BEVERATOS, J-P. POIZAT et P. GRANGIER. *Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond*. *Optics Letters* 25, 1294 (2000).
- [97] J. R. MAZE, A. GALI, E. TOGAN, Y. CHU, A. TRIFONOV, E. KAXIRAS et M. D. LUKIN. *Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: The group theoretic approach*. *New Journal of Physics* 13 (2011).
- [98] M. W. DOHERTY, N. B. MANSON, P. DELANEY, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP et L. C. L. HOLLENBERG. *The nitrogen-vacancy colour centre in diamond*. *Physics Reports* 528, 1–45 (2013).
- [99] J. P. TETIENNE, L. RONDIN, P. SPINICELLI, M. CHIPAUX, T. DEBUSSCHERT, J. F. ROCH et V. JACQUES. *Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: An application to qualitative all-optical magnetic imaging*. *New Journal of Physics* 14 (2012).
- [100] L. ROBLEDI, H. BERNIEN, T. VAN DER SAR et R. HANSON. *Spin dynamics in the optical cycle of single nitrogen-vacancy centres in diamond*. *New Journal of Physics* 13 (2011).
- [101] M. W. DOHERTY, F. DOLDE, H. FEDDER, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, N. B. MANSON et L. C.L. HOLLENBERG. *Theory of the ground-state spin of the NV⁻ center in diamond*. *Physical Review B* 85 (2012).
- [102] P. KNOWLES. *Principles of electron spin resonance*. *Biochemical Education* 23, 48 (1995).
- [103] M. W. DOHERTY, V. M. ACOSTA, A. JARMOLA, M. S. J. BARSON, N. B. MANSON, D. BUDKER et L. C. L. HOLLENBERG. *Temperature shifts of the resonances of the NV⁻ center in diamond*. *Phys. Rev. B* 90, 041201 (2014).
- [104] F. DOLDE, H. FEDDER, M. W. DOHERTY, T. NÖBAUER, F. REMPP, G. BALASUBRAMANIAN, T. WOLF, F. REINHARD, L. C.L. HOLLENBERG, F. JELEZKO et J. WRACHTRUP. *Electric-field sensing using single diamond spins*. *Nature Physics* 7, 459–463 (2011).

- [105] T. MITTIGA, S. HSIEH, C. ZU, B. KOBRIN, F. MACHADO, P. BHATTACHARYYA, N. Z. RUI, A. JARMOLA, S. CHOI, D. BUDKER et N. Y. YAO. *Imaging the Local Charge Environment of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond*. *Physical Review Letters* 121, 1-6 (2018).
- [106] 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*. *Manuscrit de thèse* (2014).
- [107] N. B. MANSON, J. P. HARRISON et M. J. SELLARS. *Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics*. *Phys. Rev. B* 74, 104303 (2006).
- [108] A. GUPTA, L. HACQUEBARD et L. CHILDRESS. *Efficient signal processing for time-resolved fluorescence detection of nitrogen-vacancy spins in diamond*. *Journal of the Optical Society of America B* 33, B28 (2016).
- [109] A. DRÉAU, M. LESIK, L. RONDIN, P. SPINICELLI, O. ARCIZET, J. F. ROCH et V. JACQUES. *Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced dc magnetic field sensitivity*. *Physical Review B* 84, 1-8 (2011).
- [110] John F. BARRY, Jennifer M. SCHLOSS, Erik BAUCH, Matthew J. TURNER, Connor A. HART, Linh M. PHAM et Ronald L. WALSWORTH. *Sensitivity optimization for NV-diamond magnetometry*. *Reviews of Modern Physics* 92, 15004 (2020).
- [111] J. R. MAZE, A. DRÉAU, V. WASELOWSKI, H. DUARTE, J. F. ROCH et V. JACQUES. *Free induction decay of single spins in diamond*. *New Journal of Physics* 14 (2012).
- [112] C. L. DEGEN. *Scanning magnetic field microscope with a diamond single-spin sensor*. *Applied Physics Letters* 92 (2008).
- [113] J. M. TAYLOR, P. CAPPELLARO, L. CHILDRESS, L. JIANG, D. BUDKER, P. R. HEMMER, A. YACOBY, R. WALSWORTH et M. D. LUKIN. *High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution*. *Nature Physics* 4, 810-816 (2008).
- [114] T. WOLF, P. NEUMANN, K. NAKAMURA, H. SUMIYA, T. OHSHIMA, J. ISOYA et J. WRACHTRUP. *Subpicotesla diamond magnetometry*. *Physical Review X* 5, 1-10 (2015).
- [115] E. V. LEVINE, M. J. TURNER, P. KEHAYIAS, C. A. HART, N. LANGELLIER, R. TRUBKO, D. R. GLENN, R. R. FU et R. L. WALSWORTH. *Principles and techniques of the quantum diamond microscope*. *Nanophotonics* 8, 1945-1973 (2019).

- [116] S. C. SCHOLTEN, A. J. HEALEY, I. O. ROBERTSON, G. J. ABRAHAMS, D. A. BROADWAY et J.-P. TETIENNE. *Widefield quantum microscopy with nitrogen-vacancy centers in diamond: Strengths, limitations, and prospects*. *Journal of Applied Physics* 130, 150902 (2021).
- [117] C. FOY, L. ZHANG, M. E. TRUSHEIM, K. R. BAGNALL, M. WALSH, E. N. WANG et D. R. ENGLUND. *Wide-Field Magnetic Field and Temperature Imaging Using Nanoscale Quantum Sensors*. *ACS Applied Materials and Interfaces* 12, 26525–26533 (2020).
- [118] J. M. MCCOEY, M. MATSUOKA, R. W. de GILLE, L. T. HALL, J. A. SHAW, J.-P. TETIENNE, D. KISAILUS, L. C. L. HOLLENBERG et D. A. SIMPSON. *Quantum Magnetic Imaging of Iron Biomineralization in Teeth of the Chiton Acanthopleura hirtosa*. *Small Methods* 4, 1900754 (2020).
- [119] L. RONDIN, J. P. TETIENNE, S. ROHART, A. THIAVILLE, T. HINGANT, P. SPINICELLI, J. F. ROCH et V. JACQUES. *Stray-field imaging of magnetic vortices with a single diamond spin*. *Nature Communications* 4 (2013).
- [120] J. P. TETIENNE, T. HINGANT, L. RONDIN, S. ROHART, A. THIAVILLE, J. F. ROCH et V. JACQUES. *Quantitative stray field imaging of a magnetic vortex core*. *Physical Review B* 88 (2013).
- [121] J. P. TETIENNE, T. HINGANT, J. V. KIM, L. HERRERA DIEZ, J. P. ADAM, K. GARCIA, J. F. ROCH, S. ROHART, A. THIAVILLE, D. RAVELOSONA et V. JACQUES. *Nanoscale imaging and control of domain-wall hopping with a nitrogen-vacancy center microscope*. *Science* 344, 1366–1369 (2014).
- [122] J. P. TETIENNE, T. HINGANT, L. J. MARTÍNEZ, S. ROHART, A. THIAVILLE, L. HERRERA DIEZ, K. GARCIA, J. P. ADAM, J. V. KIM, J. F. ROCH, I. M. MIRON, G. GAUDIN, L. VILA, B. OCKER, D. RAVELOSONA et V. JACQUES. *The nature of domain walls in ultrathin ferromagnets revealed by scanning nanomagnetometry*. *Nature Communications* 6 (2015).
- [123] S. PEZZAGNA, B. NAYDENOV, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP et J. MEIJER. *Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond*. *New Journal of Physics* 12 (2010).
- [124] T. M. BABINEC, B. J. M. HAUSMANN, M. KHAN, Y. ZHANG, J. R. MAZE, P. R. HEMMER et M. LONCAR. *A diamond nanowire single-photon source*. *Nature Nanotechnology* 5, 195–199 (2010).

- [125] T HINGANT, J.-P. TETIENNE, L J MART', K GARCIA, D RAVELOSONA, J.-F. ROCH et V JACQUES. *Measuring the Magnetic Moment Density in Patterned Ultrathin Ferromagnets with Submicrometer Resolution*. *Phys. Rev. Applied* 4, 14003 (2015).
- [126] 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 et V. JACQUES. *Real-space imaging of non-collinear antiferromagnetic order with a single-spin magnetometer*. *Nature* 549, 252–256 (2017).
- [127] A. FERT, V. CROS et J. SAMPAIO. *Skyrmions on the track*. *Nat. Nanotech.* 8, 152–156 (2013).
- [128] T. L. MONCHESKY. *Skyrmions: Detection with unpolarized currents*. *Nature Nanotechnology* 10, 1008–1009 (2015).
- [129] E. du Trémolet de LACHEISSERIE. *Magnétisme Tome I. Grenoble Sciences* (1999).
- [130] C. ABERT, G. SELKE, B. KRUGER et A. DREWS. *A fast finite-difference method for micromagnetics using the magnetic scalar potential*. *IEEE Transactions on Magnetics* 48, 1105–1109 (2012).
- [131] N. ROMMING, A. KUBETZKA, C. HANNEKEN, K. VON BERGMANN et R. WIESENDANGER. *Field-Dependent Size and Shape of Single Magnetic Skyrmions*. *Phys. Rev. Lett.* 114, 177203 (2015).
- [132] H. T. NEMBACH, J. M. SHAW, . WEILER, E. JUÉ et T. J. SILVA. *Linear relation between Heisenberg exchange and interfacial Dzyaloshinskii–Moriya interaction in metal films*. *Nature Physics* 11, 825–829 (2015).
- [133] N. SAMARTH. *Magnetism in flatland*. *Nature* 546, 216–217 (2017).
- [134] K. S. BURCH, D. MANDRUS et J.-G. PARK. *Magnetism in two-dimensional van der Waals materials*. *Nature* 563, 47–52 (2018).
- [135] M.-C. WANG, C.-. HUANG, C.-H. CHEUNG, C.-Y. CHEN, S. G. TAN, T.-W. HUANG, Y. ZHAO, Y. ZHAO, G. WU, Y.-P. FENG, H.-C. WU et C.-R. CHANG. *Prospects and Opportunities of 2D van der Waals Magnetic Systems*. *Annalen der Physik* 532, 1900452 (2020).
- [136] L. ONSAGER. *Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition*. *Phys. Rev.* 65, 117–149 (1944).

- [137] J. F. SIERRA, J. FABIAN, R. K. KAWAKAMI, S. ROCHE et S. O. VALENZUELA. *Van der Waals heterostructures for spintronics and opto-spintronics*. *Nature Nanotechnology* 16, 856–868 (2021).
- [138] L. HUI, R. SHUANGCHEN et Z. YU-JIA. *Intrinsic Van Der Waals Magnetic Materials from Bulk to the 2D Limit: New Frontiers of Spintronics*. *Advanced Materials* 31, 1900065 (2019).
- [139] M. GIBERTINI, M. KOPERSKI, A. F. MORPURGO et K. S. NOVOSELOV. *Magnetic 2D materials and heterostructures*. *Nature Nanotechnology* 14, 408–419 (2019).
- [140] Cheng G. et Xiang Z. *Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices*. *Science* 363 (2019).
- [141] C. WEIJONG, S. ZEYUAN, W. ZHONGJIE, G. LEHUA, X. XIAODONG, W. SHIWEI et G. CHUNLEI. *Direct observation of van der Waals stacking-dependent interlayer magnetism*. *Science* 366, 983–987 (2019).
- [142] A. BEDOYA-PINTO, J.-R. JI, A. K. PANDEYA, P. GARGIANI, M. VALVIDARES, P. SESSI, J. M. TAYLOR, F. RADU, K. CHANG et S. S. P. PARKIN. *Intrinsic 2D-XY ferromagnetism in a van der Waals monolayer*. *Science* 374, 616–620 (2021).
- [143] K. KIM, S. Y. LIM, J. KIM, J-U. LEE, S. LEE, P. KIM, K. PARK, S. SON, C-H. PARK, J-G. PARK et H. CHEONG. *Antiferromagnetic ordering in van der Waals 2D magnetic material MnPS₃ probed by Raman spectroscopy*. *2D Materials* 6, 041001 (2019).
- [144] D. C. FREITAS, R. WEHT, A. SULPICE, G. REMENYI, P. STROBEL, F. GAY, J. MARCUS et M. NÚÑEZ-REGUEIRO. *Ferromagnetism in layered metastable 1T-CrTe₂*. *Journal of Physics Condensed Matter* 27 (2015).
- [145] X. SUN et al. *Room temperature ferromagnetism in ultra-thin van der Waals crystals of 1T-CrTe₂*. *Nano Research* 13, 3358–3363 (2020).
- [146] A. PURBAWATI, J. CORAUX, J. VOGEL, A. HADJ-AZZEM, N. WU, N. BENDIAB, D. JEGOUSO, J. RENARD, L. MARTY, V. BOUCHIAT, A. SULPICE, L. ABALLE, M. FOERSTER, F. GENUZIO, A. LOCATELLI, T. O. MENTEŞ, Zheng V. HAN, X. SUN, M. NÚÑEZ-REGUEIRO et N. ROUGEMAILLE. *In-Plane Magnetic Domains and Néel-like Domain Walls in Thin Flakes of the Room Temperature CrTe₂ Van der Waals Ferromagnet*. *ACS Applied Materials & Interfaces* 12, 30702–30710 (2020).

- [147] M. RIBEIRO, G. GENTILE, A. MARTY, D. DOSENOVIC, H. OKUNO, C. VERGNAUD, J.-F. JACQUOT, D. JALABERT, D. LONGO, P. OHRESSER, A. HALLAL, M. CHSHIEV, O. BOULLE, F. BONELL et M. JAMET. *Large-scale epitaxy of two-dimensional van der Waals room-temperature ferromagnet Fe₅GeTe₂*. *npj 2D Materials and Applications* 6, 10 (2022).
- [148] A. PURBAWATI, S. SARKAR, S. PAIRIS, M. KOSTSKA, A. HADJ-AZZEM, D. DUFEU, P. SINGH, D. BOURGALT, M. NUNEZ-REGUEIRO, J. VOGEL, J. RENARD, L. MARTY, L. REN, C. ROBERT, X. MARIE, N. BENDIAB, N. ROUGEMAILLE et J. CORAUX. Stability of the in-plane room temperature van der Waals ferromagnet chromium ditelluride. *To be published* (2022).
- [149] Y. WANG, J. YAN, J. LI, S. WANG, M. SONG, J. SONG, Z. LI, K. CHEN, Y. QIN, L. LING, H. DU, L. CAO, X. LUO, Y. XIONG et Y. SUN. *Magnetic anisotropy and topological Hall effect in the trigonal chromium tellurides Cr₅Te₈*. *Phys. Rev. B* 100, 024434 (2019).
- [150] C. CHEN, X. CHEN, C. WU, X. WANG, Y. PING, X. WEI, X. ZHOU, J. LU, L. ZHU, J. ZHOU, T. ZHAI, J. HAN et H. XU. *Air-Stable 2D Cr₅Te₈ Nanosheets with Thickness-Tunable Ferromagnetism*. *Advanced Materials* 34, 2107512 (2022).
- [151] B. TANG, X. WANG, M. HAN, X. XU, Z. ZHANG, C. ZHU, X. CAO, Y. YANG, Q. FU, J. YANG, X. LI, W. GAO, J. ZHOU, J. LIN et Z. LIU. *Phase engineering of Cr₅Te₈ with colossal anomalous Hall effect*. *Nature Electronics* 5, 224–232 (2022).
- [152] X. CAI, T. SONG, N. P. WILSON, G. CLARK, M. HE, X. ZHANG, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, W. YAO, D. XIAO, M. A. MCGUIRE, D. H. COBDEN et X. XU. *Atomically Thin CrCl₃: An In-Plane Layered Antiferromagnetic Insulator*. *Nano Letters* 19, 3993–3998 (2019).
- [153] J. GAO, B. LI, J. TAN, P. CHOW, T. M. LU et N. KORATKAR. *Aging of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers*. *ACS Nano* 10, 2628–2635 (2016).
- [154] Dmitry SHCHERBAKOV, Petr STEPANOV, Daniel WEBER, Yaxian WANG, Jin HU, Yanglin ZHU, Kenji WATANABE, Takashi TANIGUCHI, Zhiqiang MAO, Wolfgang WINDL, Joshua GOLDBERGER, Marc BOCKRATH et Chun Ning LAU. *Raman Spectroscopy, Photocatalytic Degradation, and Stabilization of Atomically Thin Chromium Tri-iodide*. *Nano Letters* 18, 4214–4219 (2018).
- [155] Dongseuk KIM, Sijin PARK, Jinhwan LEE, Jungbum YOON, Sungjung JOO, Taeyueb KIM, Kil Joon MIN, Seung Young PARK, Changsoo KIM, Kyoung Woong MOON, Changgu LEE, Jisang HONG et Chanyong HWANG. *Antiferromagnetic*

- coupling of van der Waals ferromagnetic Fe₃GeTe₂. *Nanotechnology* 30 (2019).
- [156] B. LI et al. Van der Waals epitaxial growth of air-stable CrSe₂ nanosheets with thickness-tunable magnetic order. *Nature Materials* 20, 818–825 (2021).
- [157] B. PARTOENS et F. M. PEETERS. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Physical Review B* 74 (2006).
- [158] B. C. BUCHLER, T. KALKBRENNER, C. HETTICH et V. SANDOGHDAR. Measuring the quantum efficiency of the optical emission of single radiating dipoles using a scanning mirror. *Physical Review Letters* 95, 1–4 (2005).
- [159] Julia TISLER, Thomas OECKINGHAUS, Rainer J. STÖHR, Roman KOLESOV, Rolf REUTER, Friedemann REINHARD et Jörg WRACHTRUP. Single Defect Center Scanning Near-Field Optical Microscopy on Graphene. *Nano Letters* 13, 3152–3156 (2013).
- [160] Karl H. DREXHAGE. IV Interaction of Light with Monomolecular Dye Layers. *Progress in Optics* 12, 163–232 (1974).
- [161] W. L. BARNES. Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density. *Journal of Modern Optics* 45, 661–699 (1998).
- [162] A. FINCO, A. HAYKAL, R. TANOS, F. FABRE, S. CHOUAIEB, W. AKHTAR, I. ROBERT-PHILIP, W. LEGRAND, F. AJEJAS, K. BOUZEHOUE, N. REYREN, T. DEVOLDER, J.-P. ADAM, J.-V. KIM, V. CROS et V. JACQUES. Imaging non-collinear antiferromagnetic textures via single spin relaxometry. *Nature Communications* 12, 767 (2021).
- [163] F. CASOLA, T. VAN DER SAR et A. YACOBY. Probing condensed matter physics with magnetometry based on nitrogen-vacancy centres in diamond. *Nature Reviews Materials* 3 (2018).
- [164] Y. DOVZHENKO, F. CASOLA, S. SCHLOTTER, T. X. ZHOU, F. BÜTTNER, R. L. WALSWORTH, G. S.D. BEACH et A. YACOBY. Magnetostatic twists in room-temperature skyrmions explored by nitrogen-vacancy center spin texture reconstruction. *Nature Communications* 9, 1–7 (2018).
- [165] D. A. BROADWAY, S. E. LILLIE, S. C. SCHOLTEN, D. ROHNER, N. DONTSCHUK, P. MALETINSKY, J. P. TETIENNE et L. C. L. HOLLENBERG. Improved current density and magnetization reconstruction through vector magnetic field measurements. *Physical Review Applied* 14, 1 (2020).

- [166] Q. Q. YUAN, Z. GUO, Z. Q. SHI, H. ZHAO, Z. Y. JIA, Q. WANG, J. SUN, D. WU et S. C. LI. **Ferromagnetic MnSn Monolayer Epitaxially Grown on Silicon Substrate.** *Chinese Physics Letters* 37 (2020).
- [167] Xiaoqian ZHANG, Qiangsheng LU, Wenqing LIU, Wei NIU, Jiabao SUN, Jacob COOK, Mitchel VANINGER, Paul F. MICELI, David J. SINGH, Shang Wei LIAN, Tay Rong CHANG, Xiaoqing HE, Jun DU, Liang HE, Rong ZHANG, Guang BIAN et Yongbing XU. **Room-temperature intrinsic ferromagnetism in epitaxial CrTe₂ ultrathin films.** *Nature Communications* 12, 1–9 (2021).
- [168] L. MENG, Z. ZHOU, M. XU, S. YANG, K. SI, L. LIU, X. WANG, H. JIANG, B. LI, P. QIN, P. ZHANG, J. WANG, Z. LIU, P. TANG, Y. YE, W. ZHOU, L. BAO, H. J. GAO et Y. GONG. **Anomalous thickness dependence of Curie temperature in air-stable two-dimensional ferromagnetic 1T-CrTe₂ grown by chemical vapor deposition.** *Nature Communications* 12 (2021).
- [169] T. LI, S. JIANG, N. SIVADAS, Z. WANG, Y. XU, D. WEBER, J. E. GOLDBERGER, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, C. J. FENNIE, K. FAI MAK et J. SHAN. **Pressure-controlled interlayer magnetism in atomically thin CrI₃.** *Nature Materials* 18, 1303–1308 (2019).
- [170] Q. ZHOU, Q. CHEN, Y. TONG et J. WANG. **Light-Induced Ambient Degradation of Few-Layer Black Phosphorus: Mechanism and Protection.** *Angewandte Chemie* 55 (2016).
- [171] Q. LI, Q. ZHOU, L. SHI, Q. CHEN et J. WANG. **Recent advances in oxidation and degradation mechanisms of ultrathin 2D materials under ambient conditions and their passivation strategies.** *Journal of Materials Chemistry A* 7, 4291–4312 (2019).
- [172] W. HUANG, Y. ZHANG, M. SONG, B. WANG, H. HOU, X. HU, X. CHEN et T. ZHAI. *Encapsulation strategies on 2D materials for field effect transistors and photodetectors.* 2021.
- [173] A. E. GALASHEV et O. R. RAKHMANOVA. **Mechanical and thermal stability of graphene and graphene-based materials.** *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* 57 (2014).
- [174] Z. LIU, Y. GONG, W. ZHOU, L. MA, J. YU, J. C. IDROBO, J. JUNG, A. H. MACDONALD, R. VAJTAI, J. LOU et P. M. AJAYAN. **Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride.** *Nature Communications* 4 (2013).

- [175] A. S. MAYOROV, R. V. GORBACHEV, S. V. MOROZOV, L. BRITNELL, R. JALIL, L. A. PONOMARENKO, P. BLAKE, K. S. NOVOSELOV, K. WATANABE, T. TANIGUCHI et A. K. GEIM. *Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature*. *Nano Letters* 11, 2396–2399 (2011).
- [176] G.-H. LEE, X. CUI, Y. D. KIM, G. AREFE, X. ZHANG, C.-H. LEE, F. YE, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, P. KIM et J. HONE. *Highly Stable, Dual-Gated MoS₂ Transistors Encapsulated by Hexagonal Boron Nitride with Gate-Controllable Contact, Resistance, and Threshold Voltage*. *ACS Nano* 9, 7019–7026 (2015).
- [177] X. HUANG, Z. ZENG, Z. FAN, J. LIU et H. ZHANG. *Graphene-based electrodes*. *Advanced Materials* 24, 5979–6004 (2012).
- [178] Wugang LIAO, Wei WEI, Yu TONG, Wai Kin CHIM et Chunxiang ZHU. *Electrical performance and low frequency noise in hexagonal boron nitride encapsulated MoSe₂ dual-gated field effect transistors*. *Applied Physics Letters* 111 (2017).
- [179] W. P. MCCRAY. *MBE deserves a place in the history books*. *Nature Nanotechnology* 2, 259–261 (2007).
- [180] P. LI, C. WANG, J. ZHANG, S. CHEN, D. GUO, W. JI et D. ZHONG. *Single-layer CrI₃ grown by molecular beam epitaxy*. *Science Bulletin* 65, 1064–1071 (2020).
- [181] M. BANDER et D. L. MILLS. *Ferromagnetism of ultrathin films*. *Phys. Rev. B* 38, 12015–12018 (1988).
- [182] J. SEO et al. *Nearly room temperature ferromagnetism in a magnetic metal-rich van der Waals metal*. *Science Advances* 6, 1–10 (2020).
- [183] A. F. MAY, D. OVCHINNIKOV, Q. ZHENG, R. HERMANN, S. CALDER, B. HUANG, Z. FEI, Y. LIU, X. XU et M. A. MCGUIRE. *Ferromagnetism Near Room Temperature in the Cleavable van der Waals Crystal Fe₅GeTe₂*. *ACS Nano* 13, 4436–4442 (2019).
- [184] A. F. MAY, C. A. BRIDGES et M. A. MCGUIRE. *Physical properties and thermal stability of Fe_{5-x}GeTe₂ single crystals*. *Physical Review Materials* 3 (2019).
- [185] L. ALAHMED, B. NEPAL, J. MACY, W. ZHENG, B. CASAS, A. SAPKOTA, N. JONES, A. R. MAZZA, M. BRAHLEK, W. JIN, M. MAHJOURI-SAMANI, S. S. L. ZHANG, C. MEWES, L. BALICAS, T. MEWES et P. LI. *Magnetism and spin dynamics in room-temperature van der Waals magnet Fe₅GeTe₂*. *2D Materials* 8 (2021).

- [186] Maurice SCHMITT, Thibaud DENNEULIN, András KOVÁCS, Tom G. SAUNDERSON, Philipp RÜSSMANN, Aga SHAHEE, Tanja SCHOLZ, Amir TAVABI, Martin GRADHAND, Phivos MAVROPOULOS, Bettina LOTSCH, Rafal DUNIN-BORKOWSKI, Yuriy MOKROUSOV, Stefan BLÜGEL et Mathias KLÄUI. *Skyrmionic Spin Structures in Layered Fe₅GeTe₂ Up To Room Temperature*. *ArXiv e-prints* (2022).
- [187] Q. LI et al. *Patterning-Induced Ferromagnetism of Fe₃GeTe₂ van der Waals Materials beyond Room Temperature*. *Nano Letters* 18, 5974–5980 (2018).
- [188] T. PLAKHOTNIK, M. W. DOHERTY, J. H. COLE, R. CHAPMAN et N. B. MANSON. *All-optical thermometry and thermal properties of the optically detected spin resonances of the NV- center in nanodiamond*. *Nano Letters* 14, 4989–4996 (2014).
- [189] 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 et S. PRAWER. *Electronic properties and metrology applications of the diamond NV - Center under pressure*. *Physical Review Letters* 112 (2014).
- [190] R. SCHIRHAGL, K. CHANG, M. LORETZ et C. L. DEGEN. *Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology*. *Annual Review of Physical Chemistry* 65, 83–105 (2014).
- [191] D. R. GLENN, R. R. FU, P. KEHAYIAS, D. LE SAGE, E. A. LIMA, B. P. WEISS et R. L. WALSWORTH. *Micrometer-scale magnetic imaging of geological samples using a quantum diamond microscope*. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 18, 3254–3267 (2017).
- [192] P. WELTER, B. A. JOSTEINSSON, S. JOSEPHY, A. WITTMANN, A. MORALES, G. PUEBLA-HELLMANN et C. L. DEGEN. *Fast scanning nitrogen-vacancy magnetometry by spectrum demodulation*. *ArXiv e-prints* 1, 1–11 (2022).
- [193] W. S. HUXTER, M. L. PALM, M. L. DAVIS, P. WELTER, C.-H. LAMBERT, M. TRASSIN et C. L. DEGEN. *Scanning gradiometry with a single spin quantum magnetometer*. *Nature Communications* 13, 3761 (2022).
- [194] L. J. MARTÍNEZ, T. PELINI, V. WASELOWSKI, J. R. MAZE, B. GIL, G. CASSABOIS et V. JACQUES. *Efficient single photon emission from a high-purity hexagonal boron nitride crystal*. *Phys. Rev. B* 94, 121405 (2016).
- [195] T. Trong TRAN, K. BRAY, M. J. FORD, M. TOTH et I. AHARONOVICH. *Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers*. *Nature Nanotechnology* 11, 37–41 (2016).

- [196] Z. SHOTAN, H. JAYAKUMAR, C. R. CONSIDINE, M. MACKOIT, H. FEDDER, J. WRACHTRUP, A. ALKAUSKAS, M. W. DOHERTY, V. M. MENON et C. A. MERILES. *Photoinduced Modification of Single-Photon Emitters in Hexagonal Boron Nitride*. *ACS Photonics* 3, 2490–2496 (2016).
- [197] T. T. TRAN, C. ELBADAWI, D. TOTONJIAN, C. J. LOBO, G. GROSSO, H. MOON, D. R. ENGLUND, M. J. FORD, I. AHARONOVICH et M. TOTH. *Robust Multicolor Single Photon Emission from Point Defects in Hexagonal Boron Nitride*. *ACS Nano* 10, 7331–7338 (2016).
- [198] A. L. EXARHOS, D. A. HOPPER, R. R. GROTE, A. ALKAUSKAS et L. C. BASSETT. *Optical Signatures of Quantum Emitters in Suspended Hexagonal Boron Nitride*. *ACS Nano* 11, 3328–3336 (2017).
- [199] N. MENDELSON, D. CHUGH, J. R. REIMERS, T. S. CHENG, A. GOTTSCHOLL, H. LONG, C. J. MELLOR, A. ZETTL, V. DYAKONOV, P. H. BETON, S. V. NOVIKOV, C. JAGADISH, H. H. TAN, M. J. FORD, M. TOTH, C. BRADAC et I. AHARONOVICH. *Identifying carbon as the source of visible single-photon emission from hexagonal boron nitride*. *Nature Materials* 20, 321–328 (2021).
- [200] N. CHEJANOVSKY, A. MUKHERJEE, J. GENG, Y.-C. CHEN, Y. KIM, A. DENISENKO, A. FINKLER, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, D. B. R. DASARI, P. AUBURGER, A. GALI, J. H. SMET et J. WRACHTRUP. *Single-spin resonance in a van der Waals embedded paramagnetic defect*. *Nature Materials* 20, 1079–1084 (2021).
- [201] H. L. STERN, Q. GU, J. JARMAN, S. EIZAGIRRE BARKER, N. MENDELSON, D. CHUGH, S. SCHOTT, H. H. TAN, H. SIRRINGHAUS, I. AHARONOVICH et M. ATATÜRE. *Room-temperature optically detected magnetic resonance of single defects in hexagonal boron nitride*. *Nature Communications* 13 (2022).
- [202] C. FREYSOLDT, B. GRABOWSKI, T. HICKEL, J. NEUGEBAUER, G. KRESSE, A. JANOTTI et C. G. Van de WALLE. *First-principles calculations for point defects in solids*. *Rev. Mod. Phys.* 86, 253–305 (2014).
- [203] L. WESTON, D. WICKRAMARATNE, M. MACKOIT, A. ALKAUSKAS et C. G. Van de WALLE. *Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride*. *Phys. Rev. B* 97, 214104 (2018).
- [204] M. ABDI, J.-P. CHOU, A. GALI et M. B. PLENIO. *Color Centers in Hexagonal Boron Nitride Monolayers: A Group Theory and Ab Initio Analysis*. *ACS Photonics* 5, 1967–1976 (2018).

- [205] V. IVÁDY, G. BARCZA, G. THIERING, S. LI, H. HAMDI, J.-P. CHOU, O. LEGEZA et A. GALI. *Ab initio theory of the negatively charged boron vacancy qubit in hexagonal boron nitride*. *npj Computational Materials* 6, 41 (2020).
- [206] P. AUBURGER et A. GALI. *Towards ab initio identification of paramagnetic substitutional carbon defects in hexagonal boron nitride acting as quantum bits*. *Phys. Rev. B* 104, 075410 (2021).
- [207] C. YIFENG, Y. SU et Q. YING. *Photo-Physical Characteristics of Boron Vacancy-Derived Defect Centers in Hexagonal Boron Nitride*. *ArXiv e-prints*, 1–28 (2022).
- [208] S. OISHI. *17 – Crystal Growth of Gemstones*. *Crystal Growth Technology*, 561–580 (2003). Sous la dir. de K. BYRAPPA, T. OHACHI, W. MICHAELI, H. WARLIMONT et E. WEBER.
- [209] S. LIU, R. HE, L. XUE, J. LI, B. LIU et J. H. EDGAR. *Single Crystal Growth of Millimeter-Sized Monoisotopic Hexagonal Boron Nitride*. *Chemistry of Materials* 30, 6222–6225 (2018).
- [210] F. CATALDO et S. IGLESIAS-GROTH. *Neutron damage of hexagonal boron nitride: h-BN*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 313, 261–271 (2017).
- [211] J. LI, E. R. GLASER, C. ELIAS, G. YE, D. EVANS, L. XUE, S. LIU, G. CASSABOIS, B. GIL, P. VALVIN, T. PELINI, A. L. YEATS, R. HE, B. LIU et J. H. EDGAR. *Defect Engineering of Monoisotopic Hexagonal Boron Nitride Crystals via Neutron Transmutation Doping*. *Chemistry of Materials* 33, 9231–9239 (2021).
- [212] I. STENGER, L. SCHUÉ, M. BOUKHICHA, B. BERINI, B. PLAÇAIS, A. LOISEAU et J. BARION. *Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick hBN crystals*. *2D Materials* 4, 031003 (2017).
- [213] R. CUSCÓ, B. GIL, G. CASSABOIS et L. ARTÚS. *Temperature dependence of Raman-active phonons and anharmonic interactions in layered hexagonal BN*. *Physical Review B* 94 (2016).
- [214] T. Q. P. VUONG, S. LIU, A. VAN DER LEE, R. CUSCÓ, L. ARTÚS, T. MICHEL, P. VALVIN, J. H. EDGAR, G. CASSABOIS et B. GIL. *Isotope engineering of van derWaals interactions in hexagonal boron nitride*. *Nature Materials* 17, 152–158 (2018).

- [215] R. CUSCÓ, L. ARTÚS, J. H. EDGAR, S. LIU, G. CASSABOIS et B. GIL. *Isotopic effects on phonon anharmonicity in layered van der Waals crystals: Isotopically pure hexagonal boron nitride*. *Physical Review B* 97 (2018).
- [216] Xingyu GAO, Siddhant PANDEY, Mehran KIANINIA, Jonghoon AHN, Peng Ju, Igor AHARONOVICH, Niranjana SHIVARAM et Tongcang LI. *Femtosecond Laser Writing of Spin Defects in Hexagonal Boron Nitride*. *ACS Photonics* 8, 994–1000 (2021).
- [217] C. MAESTRE, B. TOURY, P. STEYER, V. GARNIER et C. JOURNET. *Hexagonal boron nitride: a review on selfstanding crystals synthesis towards 2D nanosheets*. *Journal of Physics : Materials* 4, 044018 (2021).
- [218] J. H. EDGAR, T. B. HOFFMAN, B. CLUBINE, M. CURRIE, X. Z. DU, J. Y. LIN et H. X. JIANG. *Characterization of bulk hexagonal boron nitride single crystals grown by the metal flux technique*. *Journal of Crystal Growth* 403, 110–113 (2014).
- [219] J. R. REIMERS, J. SHEN, M. KIANINIA, C. BRADAC, I. AHARONOVICH, M. J. FORD et P. PIECUCH. *Photoluminescence, photophysics, and photochemistry of the v B-defect in hexagonal boron nitride*. *Physical Review B* 102, 144105 (2020).
- [220] A. GOTTSCHOLL, M. DIEZ, V. SOLTAMOV, C. KASPER, D. KRAUSSE, A. SPERLICH, M. KIANINIA, C. BRADAC, I. AHARONOVICH et V. DYAKONOV. *Spin defects in hBN as promising temperature, pressure and magnetic field quantum sensors*. *Nature Communications* 12 (2021).
- [221] W. LIU, Z. P. LI, Y. Z. YANG, S. YU, Y. MENG, Z. A. WANG, Z. C. LI, N. J. GUO, F. F. YAN, Q. LI, J. F. WANG, J. S. XU, Y. T. WANG, J. S. TANG, C. F. LI et G. C. GUO. *Temperature-Dependent Energy-Level Shifts of Spin Defects in Hexagonal Boron Nitride*. *ACS Photonics* 8, 1889–1895 (2021).
- [222] V. M. ACOSTA, E. BAUCH, M. P. LEDBETTER, A. WAXMAN, L. S. BOUCHARD et D. BUDKER. *Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond*. *Physical Review Letters* 104 (2010).
- [223] X. D. CHEN, C. H. DONG, F. W. SUN, C. L. ZOU, J. M. CUI, Z. F. HAN et G. C. GUO. *Temperature dependent energy level shifts of nitrogen-vacancy centers in diamond*. *Applied Physics Letters* 99 (2011).
- [224] G. KUCSKO, P. C. MAURER, N. Y. YAO, M. KUBO, H. J. NOH, P. K. LO, H. PARK et M. D. LUKIN. *Nanometre-scale thermometry in a living cell*. *Nature* 500, 54–58 (2013).

- [225] D. A. SIMPSON, E. MORRISROE, J. M. MCCOEY, A. H. LOMBARD, D. C. MENDIS, F. TREUSSART, L. T. HALL, S. PETROU et L. C. L. HOLLENBERG. *Non-Neurotoxic Nanodiamond Probes for Intraneuronal Temperature Mapping*. *ACS Nano* 11, 12077–12086 (2017).
- [226] J-P. TETIENNE, A. LOMBARD, D. A. SIMPSON, C. RITCHIE, J. LU, P. MULVANEY et L. C. L. HOLLENBERG. *Scanning Nanospin Ensemble Microscope for Nanoscale Magnetic and Thermal Imaging*. *Nano Letters* 16, 326–333 (2016).
- [227] Z. MU, H. CAI, D. CHEN, J. KENNY, Z. JIANG, S. RU, X. LYU, T. S. KOH, X. LIU, I. AHARONOVICH et W. GAO. *Excited-State Optically Detected Magnetic Resonance of Spin Defects in Hexagonal Boron Nitride*. *Physical Review Letters* 128, 216402 (2022).
- [228] N. MENDELSON, R. RITIKA, M. KIANINIA, J. SCOTT, S. KIM, J. E. FRÖCH, C. GAZZANA, M. WESTERHAUSEN, L. XIAO, S. S. MOHAJERANI, S. STRAUF, M. TOTH, I. AHARONOVICH et Z-Q. XU. *Coupling Spin Defects in a Layered Material to Nanoscale Plasmonic Cavities*. *Advanced Materials* 34, 2106046 (2022).
- [229] Michael A. NIELSEN et Isaac L. CHUANG. *Quantum Computation and Quantum Information : 10th Anniversary Edition*. *Cambridge University Press* (2010).
- [230] X. GAO, B. JIANG, A. E. LLACSAHUANGA ALLCCA, K. SHEN, M. A. SADI, A. B. SOLANKI, P. JU, Z. XU, P. UPADHYAYA, Y. P. CHEN, S. A. BHAVE et T. LI. *High-Contrast Plasmonic-Enhanced Shallow Spin Defects in Hexagonal Boron Nitride for Quantum Sensing*. *Nano Letters* 21, 7708–7714 (2021).
- [231] A. DURAND. *Single optically active defects in semiconductors for quantum technologies: from the NV center in diamond to single defects in silicon*. *Manuscrit de thèse* (2021).
- [232] E. L. HAHN. *Spin echoes*. *Physical Review* 80, 580–594 (1950).
- [233] L. CHILDRESS, M. V. GURUDEV DUTT, J. M. TAYLOR, A. S. ZIBROV, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, P. R. HEMMER et M. D. LUKIN. *Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond*. *Science* 314, 281–285 (2006).
- [234] 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 et J. WRACHTRUP. *Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond*. *Nature Materials* 8, 383–387 (2009).
- [235] W. YANG et R. B. LIU. *Quantum many-body theory of qubit decoherence in a finite-size spin bath*. *Physical Review B* 78, 1–13 (2008).

- [236] M. ONIZHUK, K. C. MIAO, J. P. BLANTON, H. MA, C. P. ANDERSON, A. BOURASSA, D. D. AWSCHALOM et G. GALLI. [Probing the Coherence of Solid-State Qubits at Avoided Crossings](#). *PRX Quantum* 2, 1–16 (2021).
- [237] M. YE, H. SEO et G. GALLI. [Spin coherence in two-dimensional materials](#). *npj Computational Materials* 5, 1–6 (2019).
- [238] J. R. TOLEDO, D. B. DE JESUS, M. KIANINIA, A. S. LEAL, C. FANTINI, L. A. CURY, G. A.M. SÁFAR, I. AHARONOVICH et K. KRAMBROCK. [Electron paramagnetic resonance signature of point defects in neutron-irradiated hexagonal boron nitride](#). *Physical Review B* 98, 1–6 (2018).
- [239] Elchin M. HUSEYNOV, Tural G. NAGHIYEV, Adil A. GARIBOV, Nijat R. ABBASOV, Oqtay A. SAMEDOV, Reshid C. GASIMOV et Mahammad A. BAYRAMOV. [EPR spectroscopy of neutron irradiated nanocrystalline boron nitride \(h-BN\) particles](#). *Ceramics International* 47, 7218–7223 (2021).
- [240] J. R. TOLEDO et K. KRAMBROCK. [Identification and thermal stability of point defects in neutron-irradiated hexagonal boron nitride \(h-BN\)](#). *Journal of Physics D : Applied Physics* 54 (2020).
- [241] C. QIAN, V. VILLAFANE, M. SCHALK, G. V. ASTAKHOV, U. KENTSCH, M. HELM, P. SOUBELET, N. P. WILSON, R. RIZZATO, S. MOHR, A. W. HOLLEITNER, D. B. BUCHER, A. V. STIER et J. J. FINLEY. [Unveiling the Zero-Phonon Line of the Boron Vacancy Center by Cavity-Enhanced Emission](#). *Nano Letters* 22, 5137–5142 (2022).
- [242] P. YU, H. SUN, M. WANG, T. ZHANG, X. YE, J. ZHOU, H. LIU, C. J. WANG, F. SHI, Y. WANG et J. DU. [Excited-State Spectroscopy of Spin Defects in Hexagonal Boron Nitride](#). *Nano Letters* (2021).
- [243] N. MATHUR, A. MUKHERJEE, X. GAO, J. LUO, B. A. McCULLIAN, T. LI, A. N. VAMIVAKAS et G. D. FUCHS. [Excited-state spin-resonance spectroscopy of VB-defect centers in hexagonal boron nitride](#). *Nature Communications* 13, 3233 (2022).
- [244] S. BABER, R. N. E. MALEIN, P. KHATRI, P. S. KEATLEY, S. GUO, F. WITHERS, A. J. RAMSAY et I. J. LUXMOORE. [Excited State Spectroscopy of Boron Vacancy Defects in Hexagonal Boron Nitride Using Time-Resolved Optically Detected Magnetic Resonance](#). *Nano Letters* 22, 461–467 (2022).

- [245] X. GAO, S. VAIDYA, K. LI, P. JU, B. JIANG, Z. XU, A. E. L. ALLCCA, K. SHEN, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, S. A. BHAVE, Y. P. CHEN, Y. PING et T. LI. **Nuclear spin polarization and control in hexagonal boron nitride.** *Nature Materials* (2022).
- [246] B. CLERIAUD et A. GELINEAU. **Observation of Electron Paramagnetic Resonances at Multiples of the "Classical" Resonance Magnetic Field.** *Phys. Rev. Lett.* 48, 40–43 (1982).
- [247] J. O. ORWA, A. D. GREENTREE, I. AHARONOVICH, A. D.C. ALVES, J. VAN DONKELAAR, A. STACEY et S. PRAWER. **Fabrication of single optical centres in diamond – a review.** *Journal of Luminescence* 130, 1646–1654 (2010).
- [248] S. PEZZAGNA, D. ROGALLA, D. WILDANGER, J. MEIJER et A. ZAITSEV. **Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks.** *New Journal of Physics* 13 (2011).
- [249] M. KIANINIA, S. WHITE, J. E. FRÖCH, C. BRADAC et I. AHARONOVICH. **Generation of Spin Defects in Hexagonal Boron Nitride.** *ACS Photonics* 7, 2147–2152 (2020).
- [250] N.-J. GUO, W. LIU, Z.-P. LI, Y.-Z. YANG, S. YU, Y. MENG, Z.-A. WANG, X.-D. ZENG, F.-F. YAN, Q. LI, J.-F. WANG, J.-S. XU, Y.-T. WANG, J.-S. TANG, C.-F. LI et G.-C. GUO. **Generation of Spin Defects by Ion Implantation in Hexagonal Boron Nitride.** *ACS Omega* 7, 1733–1739 (2022).
- [251] F. C. WALDERMANN, P. OLIVERO, J. NUNN, K. SURMACZ, Z. Y. WANG, D. JAKSCH, R. A. TAYLOR, I. A. WALMSLEY, M. DRAGANSKI, P. REICHAERT, A. D. GREENTREE, D. N. JAMIESON et S. PRAWER. **Creating diamond color centers for quantum optical applications.** *Diamond and Related Materials* 16, 1887–1895 (2007).
- [252] R. H. WEBB. **Confocal optical microscopy.** *Reports on Progress in Physics* 59, 427–471 (1996).
- [253] M. V. HAUF, B. GROTZ, B. NAYDENOV, M. DANKERL, S. PEZZAGNA, J. MEIJER, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, M. STUTZMANN, F. REINHARD et J. A. GARRIDO. **Chemical control of the charge state of nitrogen–vacancy centers in diamond.** *Phys. Rev. B* 83, 081304 (2011).
- [254] B. GROTZ, M. V. HAUF, M. DANKERL, B. NAYDENOV, S. PEZZAGNA, J. MEIJER, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, M. STUTZMANN, F. REINHARD et J. A. GARRIDO. **Charge state manipulation of qubits in diamond.** *Nature Communications* 3, 729 (2012).

- [255] C. YUAN, J. LI, L. LINDSAY, J. W. POMEROY, S. LIU, J. H. EDGAR et M. KUBALL. *Modulating the thermal conductivity in hexagonal boron nitride via controlled boron isotope concentration*. *Commun Phys* 2, 43 (2019).
- [256] H. LEE et J. Y. PARK. *Height determination of single-layer graphene on mica at controlled humidity using atomic force microscopy*. *Review of Scientific Instruments* 90, 103702 (2019).
- [257] M. KIANINIA, C. BRADAC, B. SONTHEIMER, F. WANG, T. T. TRAN, M. NGUYEN, S. KIM, Z.-Q. XU, D. JIN, A. W. SCHELL, C. J. LOBO, I. AHARONOVICH et M. TOTH. *All-optical control and super-resolution imaging of quantum emitters in layered materials*. *Nature Communications* 9, 874 (2018).
- [258] J. COMTET, E. GLUSHKOV, V. NAVIKAS, J. FENG, V. BABENKO, S. HOFMANN, K. WATANABE, T. TANIGUCHI et A. RADENOVIC. *Wide-Field Spectral Super-Resolution Mapping of Optically Active Defects in Hexagonal Boron Nitride*. *Nano Letters* 19, 2516–2523 (2019).
- [259] P. KHATRI, R. N. EDWARD MALEIN, A. J. RAMSAY et I. J. LUXMOORE. *Stimulated Emission Depletion Microscopy with Color Centers in Hexagonal Boron Nitride*. *ACS Photonics* 8, 2081–2087 (2021).
- [260] R. J. BLAKELY. *Potential Theory in Gravity and Magnetic Applications*. *Potential Theory in Gravity and Magnetic Applications* (1995).
- [261] E. A. LIMA et B. P. WEISS. *Obtaining vector magnetic field maps from single-component measurements of geological samples*. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* 114 (2009).
- [262] Shaofen T., Yu P. M., I. M. THOMAS et J. P. WIKSWO. *Reconstruction of two-dimensional magnetization and susceptibility distributions from the magnetic field of soft magnetic materials*. *IEEE Transactions on Magnetics* 32, 230–234 (1996).
- [263] T. van der SAR, F. CASOLA, R. WALSWORTH et A. YACOBY. *Nanometre-scale probing of spin waves using single electron spins*. *Nature Communications* 6, 7886 (2015).

Résumé

La recherche sur les matériaux de van der Waals est un sujet important en physique de la matière condensée. Depuis les premières exfoliations du graphène en 2004, la famille des matériaux de van der Waals s'est agrandie de manière extrêmement rapide, couvrant une large gamme de propriétés physiques différentes, des matériaux isolants au semi-métaux, en passant par les semi-conducteurs. Ces matériaux hébergent de plus des phénomènes tels que la supraconductivité, ou encore le fort couplage spin-vallée dans les dichalcogénures de métaux de transition. En parallèle, un second domaine s'est aussi développé de manière rapide : les hétérostructures de van der Waals. Il consiste à empiler des matériaux bi-dimensionnels, couche par couche, dans un ordre bien précis. Ces structures offrent la possibilité de combiner les propriétés de plusieurs matériaux différents, en un seul matériau artificiel, en plus de permettre l'apparition d'effets de proximité aux interfaces des différentes couches. Une perspective prometteuse serait d'amener la spintronique vers les matériaux de van der Waals, profitant ainsi de leur grande diversité, de leur épaisseur atomique, ainsi que de leur robustesse mécanique.

Un chaînon restait cependant manquant dans cette grande famille des matériaux de van der Waals : les matériaux bi-dimensionnels magnétiques. Obtenir un ordre magnétique à deux dimensions ouvrirait la voie à de nombreuses opportunités, que ce soit au niveau fondamental avec l'étude de transitions de phase à deux dimensions ou pour de nouveaux dispositifs spintroniques. Ce n'est que très récemment, en 2017, qu'un ordre magnétique a été observé dans une mono-couche de CrI_3 ainsi que dans une bi-couche de $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. S'en est suivi un considérable effort de recherche international, permettant d'ajouter rapidement de nombreux nouveaux membres à la famille des matériaux de van der Waals magnétiques.

L'émergence de ces aimants bi-dimensionnels s'est aussi accompagnée de nouvelles problématiques. Tout d'abord instrumentale, car la mesure quantitative des propriétés magnétiques de ces matériaux est une entreprise complexe, de par leur taille réduite. Elle requiert l'utilisation de techniques de magnétométrie non-invasive, ayant une grande sensibilité et une résolution spatiale nanométrique. Une seconde problématique, cette fois au niveau matériau, est que du fait de leur nature lamellaire, la température de Curie T_C de ces aimants de van der Waals est faible. La quasi-totalité des ces matériaux bi-dimensionnels magnétiques arborent une température de Curie bien inférieure à la température ambiante, ce qui limite le développement de nouvelles applications.

C'est dans ce contexte que j'ai effectué mon travail de thèse, sur l'étude de matériaux de van der Waals magnétiques à température ambiante, à l'échelle du nanomètre. Ce travail de thèse s'articule autour de deux axes, avec tout d'abord l'utilisation du centre azote-lacune (ou NV, pour *Nitrogen Vacancy*) du diamant comme capteur quantique de taille atomique. J'ai utilisé un microscope NV à balayage pour mesurer l'aimantation de flocons fins exfoliés de CrTe_2 , un aimants de van der Waals ferromagnétique à température ambiante dans sa forme de cristal massif. J'ai aussi étudié les effets de l'encapsulation par hBN sur leurs propriétés magnétiques.

La seconde partie se porte sur l'étude *in-situ* d'hétérostructures de van der Waals par un capteur quantique hébergé dans un matériau bi-dimensionnel. Le centre V_{B}^- présente des propriétés magnéto-optiques similaires au centre NV du diamant et est présent dans le hBN. J'ai développé un nouveau microscope magnétique basé sur ce défaut et j'ai montré une preuve de principe sur l'imagerie magnétique de flocons exfoliés de CrTe_2 .

Abstract

Research on van der Waals materials is an important topic in condensed matter physics. Since the first exfoliations of graphene in 2004, the family of van der Waals materials has grown extremely rapidly, covering a wide range of different physical properties, from insulating materials to semi-metals, including semiconductors. These materials also host phenomena such as superconductivity, or the strong spin-valley coupling in transition metal dichalcogenides. In parallel, a second field has also developed rapidly : van der Waals heterostructures. It consists of stacking two-dimensional materials, layer by layer, in a very specific order. These structures offer the possibility of combining the properties of several different materials, in a single artificial material, in addition to allowing the appearance of proximity effects at the interfaces of the different layers. A promising prospect would be to bring spintronics towards van der Waals materials, thus taking advantage of their great diversity, their atomic thickness, as well as their mechanical robustness.

However, a member remained missing in this large family of van der Waals materials : two-dimensional magnetic materials. Obtaining a two-dimensional magnetic order would open the way to many opportunities, whether at the fundamental level with the study of two-dimensional phase transitions or for new spintronic devices. It is only very recently, in 2017, that a magnetic order was observed in a CrI₃ monolayer as well as in a Cr₂Ge₂Te₆ bilayer. There followed a considerable international research effort, quickly adding many new members to the family of magnetic van der Waals materials.

The emergence of these two-dimensional magnets has also been accompanied by new issues. First of all, in an instrumental point of view, because the quantitative measurement of the magnetic properties of these materials is a complex undertaking, due to their small size. It requires the use of non-invasive magnetometry techniques, with high sensitivity and nanometric spatial resolution. A second issue, this time at the material level, is that due to their lamellar nature, the Curie temperature T_c of these van der Waals magnets is low. Almost all of these two-dimensional magnetic materials have a Curie temperature well below room temperature, which limits the development of new applications.

I carried out my thesis work in such context, on the study of magnetic van der Waals materials at room temperature, at the nanometer scale. This thesis work revolves around two axes, with first of all the use of the nitrogen-vacancy center

(NV) in diamond as a quantum sensor at an atomic scale. I used a scanning NV magnetometer to measure the magnetization of exfoliated flakes of CrTe₂, a ferromagnetic van der Waals magnet at room temperature. I also studied the effects of hBN encapsulation on their magnetic properties.

The second part focuses on the in-situ study of van der Waals heterostructures by a quantum sensor hosted in a two-dimensional material. The VB⁻ center exhibits magneto-optical properties similar to the NV center in diamond and is present in hBN. I developed a new magnetic microscope based on this defect and showed a proof of principle on magnetic imaging of exfoliated CrTe₂ flakes.