



HAL
open science

Réalisation d'un magnétomètre à centre coloré NV du diamant

Loïc Rondin

► **To cite this version:**

Loïc Rondin. Réalisation d'un magnétomètre à centre coloré NV du diamant. Autre [cond-mat.other].
École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2012. Français. NNT : 2012DENS0065 . tel-
00824468

HAL Id: tel-00824468

<https://theses.hal.science/tel-00824468>

Submitted on 21 May 2013

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 DE DOCTORAT
Spécialité : Sciences Physiques

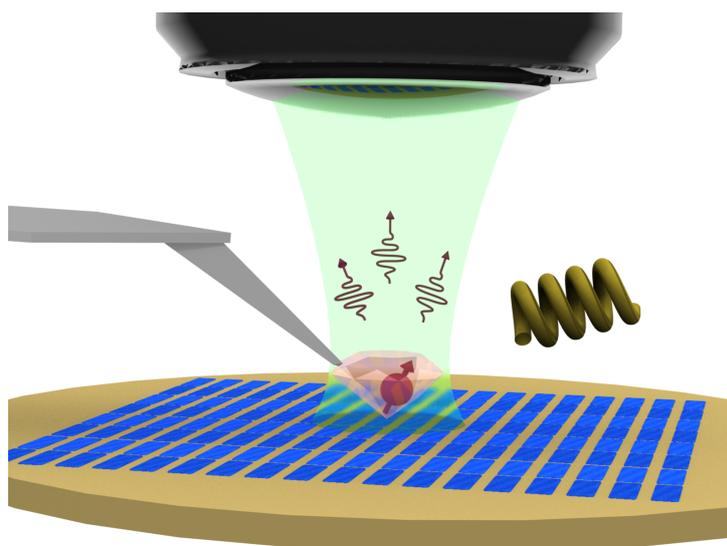
présentée et soutenue publiquement par

Loïc RONDIN

pour obtenir le grade de Docteur de L'Ecole Normale Supérieure de Cachan

Le 23 Novembre 2012

**RÉALISATION D'UN MAGNÉTOMÈTRE
À CENTRE COLORÉ NV DU DIAMANT**



devant le jury composé de :

Mme. Hélène BOUCHIAT
M. Khaled KARRAÏ
M. Yannick DE WILDE
M. Olivier KLEIN
M. Vincent JACQUES
M. Jean-François ROCH

Présidente
Examineur
Rapporteur
Rapporteur
co-Encadrant
Directeur de thèse



*Pour que les souvenirs d'hier génèrent les valeurs d'aujourd'hui...
à Janine*



Remerciements

Ce manuscrit vient compléter trois années de travail doctoral, qui ont, de mon point de vue, été extrêmement enrichissantes, non seulement d'un point de vue scientifique, mais aussi d'un point de vue personnel. Cet enrichissement, ainsi que l'enthousiasme que j'ai rencontré chaque matin en arrivant au laboratoire, je le dois à toutes les personnes que j'ai côtoyées au cours de cette thèse, sans qui le travail présenté ici aurait été moindre. C'est pour cela que je souhaite les remercier ici.

Mes pensées vont donc en premier lieu à Isabelle Ledoux-Rak, directrice du Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire de l'ENS de Cachan, que je remercie pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour m'avoir apporté son soutien au cours de ces trois années.

Je remercie aussi, bien évidemment, Jean-François Roch pour m'avoir proposé une thèse avec un sujet passionnant. Je le remercie d'autre part pour ses nombreuses idées et son enthousiasme communicatif.

Je remercie Yannick De Wilde et Olivier Klein, d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse, Khalled Karraï d'avoir accepté de faire partie du jury, et Hélène Bouchiat d'avoir accepté de présider ce jury.

Ces trois années auraient été bien différentes, sans l'arrivée au laboratoire de Vincent Jacques, qui a encadré ma thèse. Je le remercie pour m'avoir tant appris, sur le plan humain et scientifique, et pour m'avoir encouragé à toujours tirer le meilleur des résultats obtenus. Vincent je tiens à te remercier chaleureusement pour tes encouragements, tes conseils, qui m'ont permis d'attaquer avec envie et enthousiasme tous les problèmes que nous avons pu rencontrer. Merci aussi pour toutes les discussions du quotidien, qui m'ont fait réfléchir, et découvrir tant de choses intéressantes. Travailler à tes côtés a vraiment été une chance et je t'en remercie.

Si les travaux présentés dans ce manuscrit ont pu être menés aussi loin, le mérite en revient aux personnes avec qui j'ai partagé l'obscurité reconfortante de la salle d'expérience, au cours de ces trois années.

Et tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement Jean-Phillipe Tétienne, pour son dynamisme, ses nombreuses idées, tous les échanges que nous avons eu, qui ont toujours été passionnants. Jean-Phillipe, ce fût un plaisir immense de travailler avec toi, toujours

dans la bonne humeur, et avec ta volonté incroyable. Je te souhaite bonne chance pour la suite, même si je ne me fais aucun soucis. J’attends avec impatience tous les jolis (et incroyables) résultats que vous allez obtenir. Je tiens aussi, bien sûr, à remercier Abdallah Slablab, qui m’a initié aux joies du travail au laboratoire, ainsi que Géraldine Dantelle, avec qui, de Cachan à Palaiseau, j’ai toujours pris un grand plaisir à travailler, et de ce travail je garde d’innombrables souvenirs. Je remercie aussi Piernicola, “masépapossible” et ses virés de Montgallet à Monge. Merci aussi à Pierre, Clément, Mayeul, et Thomas, qui ont tous apporté, à chaque étape, un ingrédient important de la recette finale que je présente ici.

Je remercie chaleureusement Ngoc Diep Lai d’avoir guidé mes premiers pas au laboratoire, ainsi que François Treussart, Frédéric Grosshans, et Thierry Debuischert pour les nombreuses discussions, scientifiques ou non, que nous avons pu avoir.

Les travaux de ma thèse font appel à différentes disciplines, les collaborations y ont donc logiquement joué un rôle important. Je tiens à adresser un immense merci à Stanislas Rohart et André Thiaville, qui m’ont initié au magnétisme et qui nous ont entraînés dans des discussions passionnantes. Merci Stanislas, pour ta motivation, pour nous avoir toujours procuré les bons échantillons dans des temps records, pour ton aide précieuse sur les simulations numériques, et surtout pour tes nombreuses anecdotes. Merci André pour ton enthousiasme communicatif et tes connaissances incroyables.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Serge Huant et Oriane Mollet pour de nombreuses discussions et pour m’avoir permis de passer quelques jours dans leur salle d’expérience. Leur gentillesse et leur disponibilité ont très certainement permis de gagner un temps précieux, utile à la réussite de cette thèse.

J’ai eu la chance de travailler dans un environnement extrêmement productif, grâce notamment, à l’ambiance incroyable qui régnait au laboratoire. Pour cela je tiens à remercier : Anaïs, sa gentillesse, ses engagements, et son chocolat, Marie-Pierre, et nos discussions interminables, Ludovic, sa courtoisie, et ses gâteaux au Rhum, Clément, le *GO* du groupe, et bien d’autre que je ne peux malheureusement pas tous citer, mais qui se reconnaîtront. De même, j’ai pu toujours compter sur les membres du département de physique, Zina, Christian, Luc, Jean-Baptiste, Emmanuel, Benoit et Jean-Luc. Je les en remercie chaleureusement. Merci à Patrice et Guillaume pour leur support technique. Merci aussi à l’inconnu du sous sol qui a occupé nos conversations pendant quelques mois.

J’ai eu le bonheur d’effectuer mon monitorat à l’École Centrale, où j’ai été parfaitement conseillé. Pour cela je tiens à remercier Jean-Michel Gillet, Gloria Foulet, Bruno Palpant, et Pierre-Eymeric Janolin.

Je remercie Jean-Jacques Greffet de m’avoir donné l’opportunité d’organiser une rencontre franco-suisse entre doctorants, qui reste un des moments forts de ma thèse. Et je remercie Fred de s’être lancé dans cette aventure avec moi.

Enfin je remercie tous ceux qui m’ont soutenu, et qui m’ont enrichie de leurs présence au cours de ces trois années, Sylvain, et ses plans de moins en moins foireux, ainsi que Julien et Benjamin. Je n’oublie pas non plus Lilian, surtout le vendredi, et Pierre, quand il a le temps. Il y a aussi Amandine, soutient infailible, toujours présente dans les moments difficiles, je t’en remercie. Et puis Anne et Max, qui m’ont tant donné, et toujours soutenu.

Pour terminer, je sais que JP y tient, je remercie José et ses nombreux frères et sœurs (pour les comptes de la famille, demandez lui, moi j'ai oublié) qui ont contribué à leur façon à la réussite de cette entreprise.



Table des matières

Remerciements	5
Tables des matières	11
Introduction : Imagerie magnétique aux petites échelles	13
1 Centre coloré NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique.	17
1.1 Introduction : Diamant et centres colorés	17
1.2 Magnétométrie à centres NV du diamant	19
1.2.1 Propriétés photophysiques du centre NV	19
1.2.2 Résonance de spin du centre NV	20
1.2.3 Centre NV placé dans un champ magnétique	23
1.2.4 Application à la détermination de l'orientation du centre NV . . .	28
1.3 Sensibilité de la magnétométrie à centre NV	30
1.3.1 Sensibilité de détection d'un champ magnétique statique	30
1.3.2 Influence du matériau diamant sur le temps de cohérence T_2^* . . .	33
1.3.3 Amélioration de la sensibilité	36
1.4 Stratégies pour la réalisation d'un magnétomètre à centre NV	37
1.5 Conclusion : Caractéristique du magnétomètre	39
2 Création de centres NV dans les nanodiamants pour la magnétométrie.	41
2.1 Introduction	41
2.2 Production de centres NV dans les nanodiamants	43
2.2.1 Création de centres NV dans les nanodiamants	43
2.2.2 Dispositif expérimental de caractérisation	45
2.2.3 Efficacité de création des centres NV dans les nanodiamants . . .	50
2.3 État de charge des centres NV dans les nanodiamants	51
2.3.1 Maîtrise des biais d'expériences	51
2.3.2 Influence de la dose d'irradiation	53
2.3.3 Influence de la taille du nanodiamant hôte	53

2.4	Contrôle de l'état de charge des centres NV	55
2.4.1	Influence de l'état de surface sur la structure électronique du diamant : approche statistique	55
2.4.2	Modèle thermodynamique simple	56
2.4.3	Production favorisée de centres NV ⁻ dans les nanodiamants	59
2.4.4	Avantages de l'oxydation des nanodiamants	60
2.5	Propriétés de spins des centres NV dans les nanodiamants	62
2.5.1	Résonance de spin	62
2.5.2	Expérience préliminaire de magnétométrie	64
2.6	Conclusion	66
3	Réalisation du magnétomètre à centre coloré	69
3.1	Introduction	69
3.2	Réalisation expérimentale du magnétomètre à balayage	70
3.2.1	Dispositif expérimental	70
3.2.2	Fonctionnalisation d'une pointe AFM avec un centre NV unique	73
3.2.3	Caractérisation de la sonde magnétique	77
3.3	Imagerie magnétique de nanostructures	79
3.3.1	Échantillon modèle	79
3.3.2	Enregistrement de lignes iso-champ magnétique	81
3.3.3	Suivi du champ magnétique en temps réel	84
3.3.4	Limite des champs forts	88
3.4	Conclusion	90
4	Imagerie de vortex magnétiques dans des films fins ferromagnétiques	91
4.1	Introduction	91
4.2	Micromagnétisme et vortex magnétique	93
4.2.1	Théorie micromagnétique	93
4.2.2	Structures vortex dans les films ferromagnétiques	94
4.2.3	Imagerie de structures nanomagnétiques	95
4.3	Imagerie du champ de fuite d'un vortex carré à l'aide d'un magnétomètre à centre NV	99
4.3.1	Champ de fuite d'un vortex magnétique	99
4.3.2	Réalisation de vortex magnétiques	103
4.3.3	Imagerie vectorielle du champ de fuite.	104
4.3.4	Imagerie quantitative d'un vortex magnétique	107
4.3.5	Structure inhabituelle à quatre vortex magnétiques.	108
4.4	Cœur de vortex magnétique	110
4.4.1	Détection du cœur de vortex	110
4.4.2	Polarité et chiralité du vortex magnétique	111
4.5	Conclusion	113
5	Conclusion et Perspectives	115
5.1	Limitations rencontrées en magnétométrie à centre NV	116
5.1.1	Champs magnétiques de forte amplitude	116
5.1.2	Distance sonde-échantillon	117

5.2	Perspectives	118
5.2.1	Perspectives de magnéto­métrie à température ambiante	118
5.2.2	Réalisation d'une pointe AFM en diamant massif	119
5.2.3	Magnéto­métrie à centre NV à température cryogénique	121
A	Centre NV dans un champ magnétique	123
A.1	Résolution du Hamiltonien	123
A.2	Cas d'un champ de faible amplitude	125
A.3	Cas d'un champ orthogonal	125
B	Calcul du champ de fuite généré par une structure magnétique	127
B.1	Champ émis par un pavé uniformément aimanté	127
B.2	Simulation du disque dur magnétique	128
B.3	Calcul micromagnétique	128
	Bibliographie	139

Introduction : Imagerie magnétique aux petites échelles

La détection de champs magnétiques de faible amplitude, avec une grande résolution spatiale, est un enjeu important, non seulement, pour comprendre les propriétés physiques fondamentales de la matière, mais aussi pour le développement de multiples applications. En effet, un magnétomètre possédant une sensibilité élevée, associée à une résolution spatiale nanométrique, permettrait d’apporter une compréhension avancée sur de nombreux systèmes du nanomagnétisme [1–3], de la spintronique [4–6] et de la physique mésoscopique [7–10]. D’autre part, l’opportunité de détecter des champs d’amplitude faible d’origine biologique, permettrait une meilleure compréhension du fonctionnement des cellules [11], ou encore du cerveau [12, 13]. Cela mènerait, également au développement de méthodes d’imagerie par résonance magnétique (IRM) aux échelles nanométriques, laissant présager des applications révolutionnaires telles que l’imagerie tridimensionnelle de virus ou de protéines [14–16]. Enfin, l’opportunité de détecter des spins individuels permet d’envisager des applications pour le traitement digital de l’information quantique [17, 18]. Des exemples d’application de la magnétométrie aux échelles nanométriques sont présentés sur la figure 1.

Différents types de sondes magnétiques de grande sensibilité ont été réalisés et optimisés au cours des dernières décennies. Des records de sensibilité ont, ainsi, pu être atteints avec des techniques de magnétométries optique. Ces techniques utilisent la précession d’une vapeur atomique de façon à mesurer des champs magnétiques avec une sensibilité pouvant atteindre une centaine de $\text{fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ [20, 21] (Fig. 2-(a)). Cependant, le volume de détection d’un tel magnétomètre est lié à la taille de la cellule de vapeur atomique, limitant ainsi la résolution à des distances millimétriques.

Cette résolution spatiale peut être améliorée grâce à l’utilisation de sondes magnétiques à effet Hall [22–24], ainsi qu’à l’aide de magnétomètres de type SQUID (“*Superconducting QUantum Interference Device*”). Cette seconde approche permet de mesurer un flux magnétique avec une grande sensibilité grâce à deux jonctions Josephson montées en parallèle [25–28]. Récemment, la miniaturisation de tels systèmes a permis d’atteindre des résolutions de l’ordre de la centaine de nanomètres [29, 30]. Cependant la réduction en taille de ces systèmes, s’accompagne nécessairement d’une diminution de leur sensibilité, et la nécessité de travailler à très basse température (sub-Kelvin) limite le domaine d’application de ces magnétomètres.

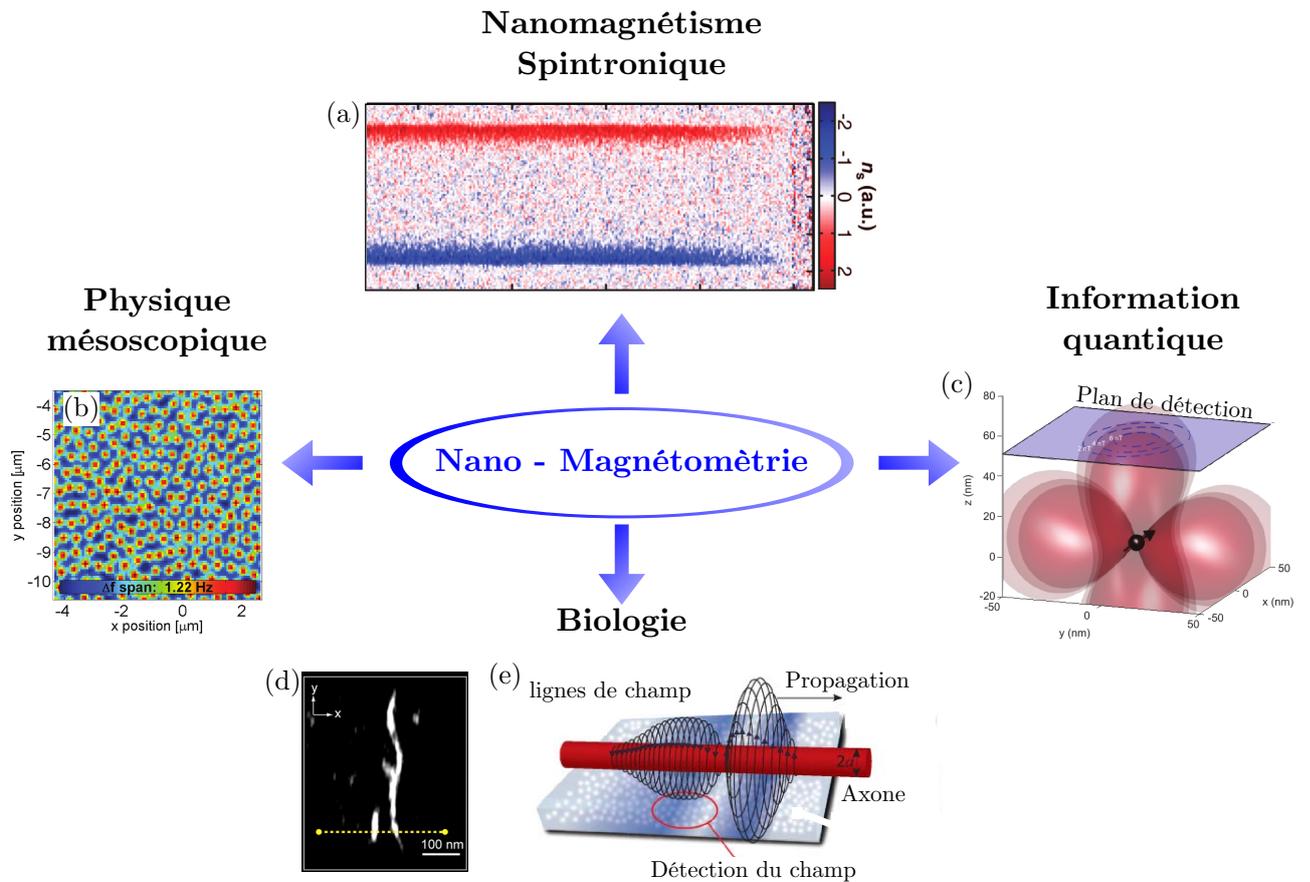


FIGURE 1 : Applications envisageables pour un magnétomètre avec une résolution nanométrique. (a) - Image de la séparation de spin dans un ruban de GaAs induit par l'effet Hall de Spin. Image extraite de la référence [4]. (b) - Image MFM de vortex supraconducteurs. Image extraite de la référence [7]. (c) - Champ dipolaire émis par un spin électronique unique. Image extraite de la référence [19]. (d) - Image de la densité de proton tridimensionnelle d'un virus de la mosaïque du tabac. Image extraite de la référence [15]. (e) - Proposition d'une méthode de détection des impulsions électriques circulant dans les neurones. Image extraite de la référence [13].

Seules les techniques de champ proche, à l'instar de la microscopie à force magnétique, permettent d'atteindre des résolutions spatiales nanométriques. Le principe d'un tel magnétomètre est similaire à celui du microscope à force atomique, et utilise une pointe magnétique pour sonder les forces magnétiques à proximité d'un échantillon d'intérêt. Il est ainsi possible d'imager le gradient de champ généré par toutes sortes d'échantillons (Fig. 2-(b)). Cette technique permet l'étude d'échantillon du nanomagnétisme de façon routinière [31]. Plus récemment, l'utilisation de techniques de force magnétique, couplées à des techniques de résonance magnétique [32], a permis la détection d'un spin électronique unique [17], et l'imagerie de la densité de proton tridimensionnelle d'un virus [15]. Cependant, l'utilisation de telles techniques, utilisant une pointe magnétique, est nécessairement perturbative. La compréhension des images obtenues est alors complexe.

Afin d'adresser les problématiques présentées par la figure 1, il serait intéressant de

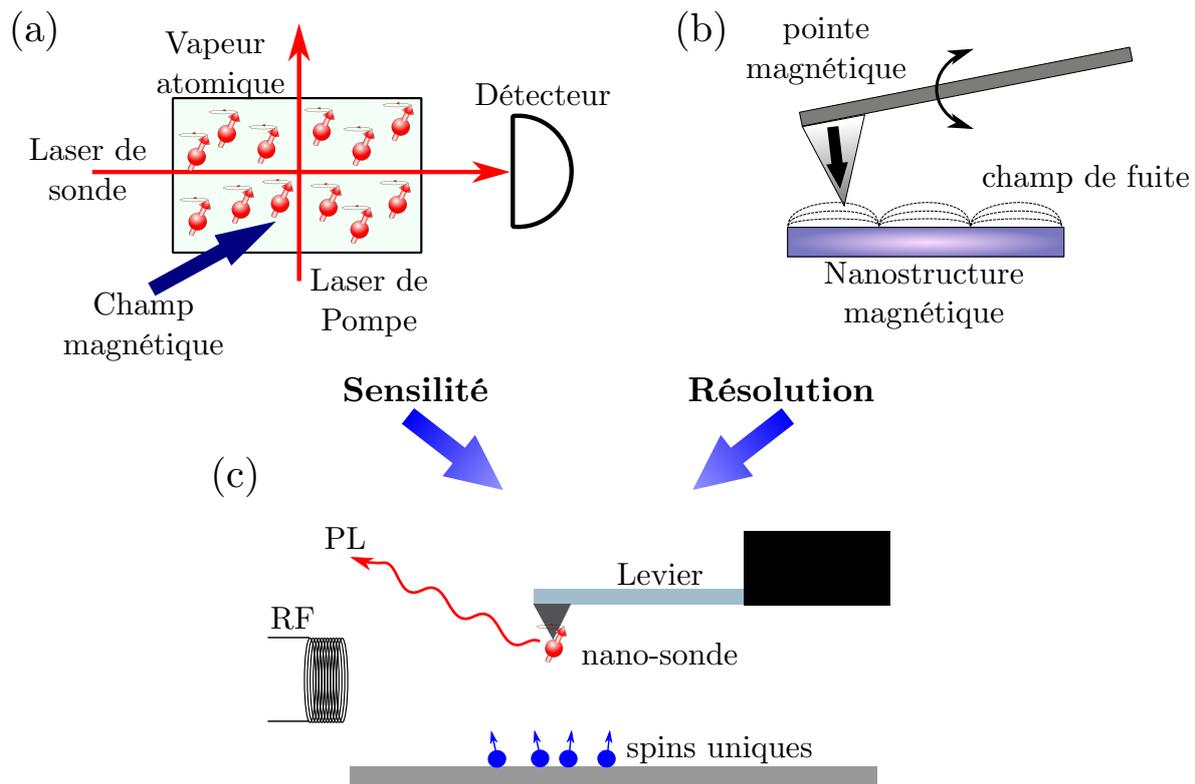


FIGURE 2 : (a) - Principe de magnétomètre optique, basé sur la précession d'une vapeur atomique. Un laser de pompe permet de polariser la vapeur atomique, puis un laser de sonde vient détecter la précession de cette vapeur. Des sensibilités de l'ordre de la centaine de fT/\sqrt{Hz} ont ainsi été atteintes. (b) - Principe de la microscopie à force magnétique (MFM). Une pointe magnétique est approchée d'un échantillon, et les forces magnétiques sont détectées à travers la déflexion du levier. Des résolutions spatiales nanométriques sont obtenues de façon routinière. (c) - Proposition de magnétomètre à haute résolution spatiale, et haute sensibilité, utilisant la réponse optique d'une nano-sonde à un champ magnétique. Image adaptée d'après la référence [33]

posséder une sonde *idéale* de champ magnétique, qui soit à la fois, sensible, non perturbative, quantitative, et possédant une résolution spatiale nanométrique.

A l'exception de la résolution, la magnétométrie optique répond à ces caractéristiques. Il serait donc intéressant d'utiliser un magnétomètre optique avec une taille réduite du nuage de vapeur atomique, idéalement à un atome unique. La résolution spatiale serait alors à l'échelle atomique. Cette approche est aujourd'hui envisageable grâce aux travaux pionniers de S. Haroche et D. Wineland, récemment récompensés par le Prix Nobel, sur l'étude de systèmes quantiques individuels. Il est alors important de trouver un système se comportant comme un atome unique, avec une réponse optique à un champ magnétique. Comme proposé sur la figure 2-(c), un tel système peut alors être approché à proximité d'un échantillon magnétique, à l'aide d'un microscope de champ proche, de façon à venir imager localement le champ magnétique [33]. Cette approche, combinant les avantages de la magnétométrie optique et des techniques de champ proche, permettrait ainsi de

bénéficier à la fois d'une grande sensibilité, et d'une résolution sub-nanométrique.

Au début des années 90, des molécules fluorescentes uniques présentant une réponse de spin accessible optiquement ont été mises en évidence [34,35]. De telles molécules sont donc parfaitement adaptées pour des applications de magnétométrie à haute sensibilité. Cependant, le photoblanchiment des molécules, la température cryogénique requise, associé au fait que l'état de spin mis en jeu est un état métastable, rendent cette approche difficile à mettre en œuvre expérimentalement.

À la fin des années 90, une structure de spin, détectable optiquement, a été mise en évidence dans l'état fondamental du centre coloré NV du diamant [36]. La photostabilité parfaite de cet émetteur unique, à température ambiante, en fait un candidat idéal pour la réalisation d'un magnétomètre à grande résolution spatiale [37,38]. Des expériences préliminaires par les groupes de M. Lukin à l'université d'Harvard [39], et de J. Wrachtrup à l'université de Stuttgart [40], ont mis en évidence qu'un tel dispositif permettait effectivement d'atteindre des sensibilités et des résolutions compatibles avec la détection d'un spin électronique unique. Cette approche pourrait alors s'avérer extrêmement intéressante pour un grand nombre d'applications, puisqu'elle répond à tous les critères que nous avons évoqués pour une sonde magnétique *idéale*. La mesure quantitative et très résolue spatialement de ce système, en fait, de notre point de vue, un magnétomètre particulièrement bien adapté à l'étude des systèmes micromagnétiques. La réalisation d'un tel magnétomètre constitue l'objet de cette thèse.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à la description des propriétés des centres colorés NV du diamant. Nous soulignerons alors comment celles-ci peuvent être mises à profit pour la réalisation d'un magnétomètre à balayage à grande résolution spatiale. Le chapitre 2 s'attardera alors sur l'ingénierie de la sonde magnétique. Nous proposerons alors un procédé de création de centres colorés NV dans des nanocristaux de diamant, adaptés à une application pour la magnétométrie. Puis, le dispositif expérimental utilisé pour l'imagerie magnétique sera présenté dans le chapitre 3. Nous démontrerons alors les caractéristiques du magnétomètre à centre NV en imageant un disque dur magnétique. Ces propriétés ayant été mises en évidence le magnétomètre à centre coloré NV du diamant sera utilisé dans le chapitre 4 pour imager des structures d'aimantation vortex dans des plots ferromagnétiques. Nous terminerons enfin, par décrire dans le chapitre 5, les perspectives ouvertes par ces expériences de magnétométrie à centre coloré NV du diamant.

Centre coloré NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique.

Sommaire

1.1	Introduction : Diamant et centres colorés	17
1.2	Magnétométrie à centres NV du diamant	19
1.2.1	Propriétés photophysiques du centre NV	19
1.2.2	Résonance de spin du centre NV	20
1.2.3	Centre NV placé dans un champ magnétique	23
1.2.4	Application à la détermination de l'orientation du centre NV .	28
1.3	Sensibilité de la magnétométrie à centre NV	30
1.3.1	Sensibilité de détection d'un champ magnétique statique	30
1.3.2	Influence du matériau diamant sur le temps de cohérence T_2^* .	33
1.3.3	Amélioration de la sensibilité	36
1.4	Stratégies pour la réalisation d'un magnétomètre à centre NV	37
1.5	Conclusion : Caractéristique du magnétomètre	39

1.1 Introduction : Diamant et centres colorés

Le diamant est une forme allotropique du carbone dont les propriétés thermiques mécaniques et électroniques en font un matériau à part, avec des applications extrêmement variées. Ainsi, de nombreux axes de recherche s'établissent autour de ce matériau, allant de l'électronique de puissance [41, 42] à la biologie [43, 44], en passant par des expériences d'optique quantique et non-linéaire [45, 46].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés optiques de certains défauts structuraux de la matrice de diamant. Le diamant est un semi-conducteur à grand gap (5,5 eV), correspondant à une transition optique dans l'ultraviolet lointain. Ce matériau est donc, en première approximation, transparent dans le domaine visible avec un indice optique $n = 2,4$. La présence d'impuretés dans la matrice de diamant peut cependant engendrer l'apparition de niveaux accepteurs (ou donneurs) dans le gap (Fig. 1.1-(a)), qui peuvent piéger un électron (ou un trou) à proximité de ce défaut. Ainsi, l'existence d'un électron confiné conduit à l'apparition d'une structure électronique optiquement active, à l'instar de ce qui est observé pour les boîtes quantiques semi-conductrices. De tels défauts structuraux, sont communément dénommés "*centres colorés*".

À ce jour, plusieurs centaines de centres colorés ont été identifiés dans le diamant, avec des longueurs d'onde d'absorption et d'émission de la lumière allant de l'ultraviolet au

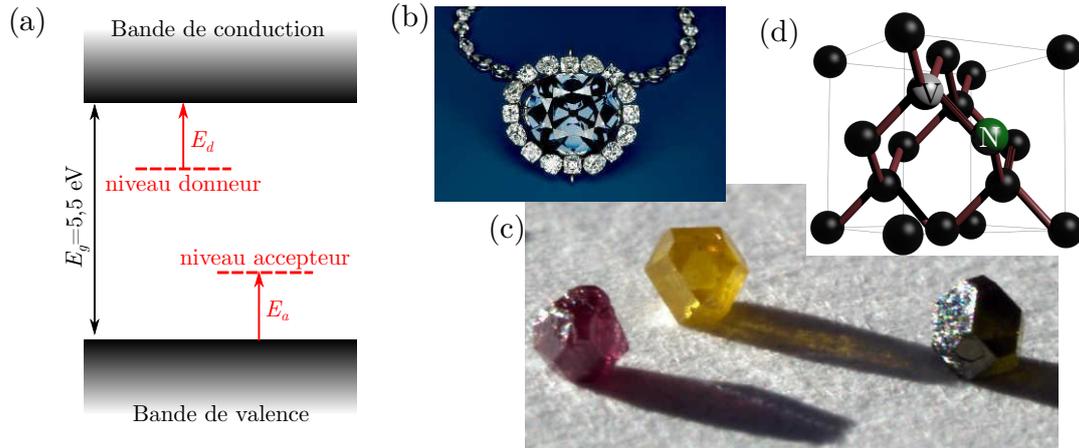


FIGURE 1.1 : (a) - L'inclusion de défauts dans la matrice du diamant conduit à l'apparition de niveaux accepteurs (ou donneurs) dans le gap, qui peuvent piéger un électron (ou un trou) à proximité de ce défaut. (b) - Diamant "Hope", connu pour sa couleur bleue qu'il doit aux impuretés de Bore qu'il renferme. (c) - Diamants contenant de l'azote (jaune), des lacunes électroniques (vert), et des complexes azote-lacune NV (rose). (d) - Schéma de la structure du centre NV dans la maille de diamant.

proche infrarouge, en fonction des impuretés structurales mises en jeu [47]. Ces centres colorés sont responsables de la couleur de certains diamants. Par exemple, les impuretés de Bore ont fait la renommée de certains diamants de joaillerie, tel que le diamant "Hope" (Fig 1.1-(b)), en leur conférant une couleur bleutée. De même, les impuretés d'azote, qui sont très abondantes dans les diamants naturels, leur donnent une couleur jaune. La présence de lacunes électroniques conduit, quant à elles, à une couleur verte. L'association de ces deux impuretés, à travers un complexe azote-lacune, aussi noté NV, donne une teinte rosée au diamant, comme décrit par la figure 1.1-(c).

Ce centre coloré NV du diamant, dont une représentation schématique est présentée sur la figure 1.1-(d), est d'ailleurs l'un des centres colorés qui a été le plus extensivement étudié au cours des dernières années. En effet, ce défaut, au-delà de son absorption dans le vert, possède des propriétés de photoluminescence et de spin qui le rendent attractif pour un grand nombre d'applications, allant de la biologie [48] à l'information quantique [49] en passant par la magnéto-métrie à haute résolution [37, 38].

C'est cette dernière application qui nous intéresse plus particulièrement, dans le cadre de ce manuscrit. L'enjeu de cette thèse est, en effet, la réalisation d'un magnétomètre à balayage, fondé sur la réponse magnétique de l'état de spin associé à un centre NV du diamant. Ce chapitre permettra d'aborder dans un premier temps les propriétés photophysiques (§ 1.2.1) et de spin (§ 1.2.2) du centre NV, afin de souligner la méthode de mesure de champ magnétique mettant à profit ces propriétés (§ 1.2.3). Nous nous intéresserons ensuite aux caractéristiques d'un magnétomètre utilisant le centre NV comme sonde, et en particulier à sa sensibilité (§ 1.3). Une description des paramètres agissant sur cette sensibilité, nous permettra finalement de sélectionner la stratégie à adopter pour la réalisation d'un magnétomètre à centre NV adapté à nos objectifs (§ 1.4).

1.2 Magnétométrie à centres NV du diamant

Le centre coloré NV correspond à l'association d'une impureté atomique d'azote en substitution (N), à une lacune électronique (V pour “*vacancy*” en anglais) dans un site adjacent de la matrice de diamant (Fig. 1.1-(d)). La substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote apporte un électron excédentaire non apparié, pouvant rester localisé sur ce défaut.

Les centres colorés NV existent sous deux états de charges différents. Lorsqu'un élément donneur d'électrons se trouve à proximité du défaut NV, celui-ci peut fournir un second électron non apparié au centre coloré¹, conduisant à la formation du centre coloré chargé négativement, noté NV^- . Ce défaut possède donc deux électrons non appariés, conduisant à un spin électronique global $S = 1$. Pour un défaut NV isolé d'éléments donneurs d'électrons, celui-ci reste dans son état de charge neutre², noté NV^0 , dont les propriétés physiques sont très différentes de celles du centre NV^- [50, 51].

Seul le centre NV^- possède des propriétés physiques adaptées à une application en magnétométrie. Nous nous focaliserons donc, dans ce chapitre, uniquement sur cet état de charge. Par souci de simplification nous le noterons alors simplement “*centre NV*” dans la suite. Les problématiques de conversion d'état de charge du centre NV seront abordées en détails dans le chapitre 2.

1.2.1 Propriétés photophysiques du centre NV

Un centre coloré NV dans le diamant se comporte comme un atome artificiel piégé dans la matrice de diamant. Sa structure électronique simplifiée est schématisée sur la figure 1.2-(a). L'état fondamental du centre NV et son premier état excité sont fortement couplés par une transition dipolaire électrique, dont la raie à zéro phonon (ZPL) est située à 1,945 eV, correspondant à une longueur d'onde $\lambda_{ZPL} = 638$ nm. Le couplage de cette transition radiative avec les phonons de la matrice de diamant engendre un élargissement important du spectre d'émission du centre NV. Ainsi, la largeur spectrale d'émission est de l'ordre de 100 nm, à température ambiante, centrée autour de $\lambda = 670$ nm, comme indiqué par la figure 1.2-(b).

La détection de la photoluminescence du centre NV, à température ambiante, tire profit du décalage vers le rouge du spectre d'émission par rapport au spectre d'absorption du centre NV (Fig. 1.2-(b)). Ce décalage communément appelé *décalage Stokes*, permet d'exciter efficacement les centres NV avec un laser vert, à la longueur d'onde optimale $\lambda_{ex} = 532$ nm [52], qui ne chevauche pas le spectre d'émission. Cette propriété permet de séparer efficacement la lumière de pompage du signal de photoluminescence émise par un centre coloré NV. L'utilisation d'un microscope optique confocal permet alors d'adresser la luminescence d'un centre NV unique dans le diamant [36]. Une image confocale d'un diamant massif, contenant des centres NV natifs, est présentée sur la figure 1.2-(c). Chaque tache brillante correspond à un centre NV unique isolé.

Ce défaut photoluminescent possède un grand nombre de propriétés remarquables,

1. Ceci est facilité par l'importante mobilité des charges dans le diamant.

2. Notons que cette terminologie peut sembler inadaptée état donné que le centre NV^0 possède un électron non apparié. Cette dénomination étant utilisée de façon systématique dans la littérature, c'est celle que nous utiliserons dans la suite.

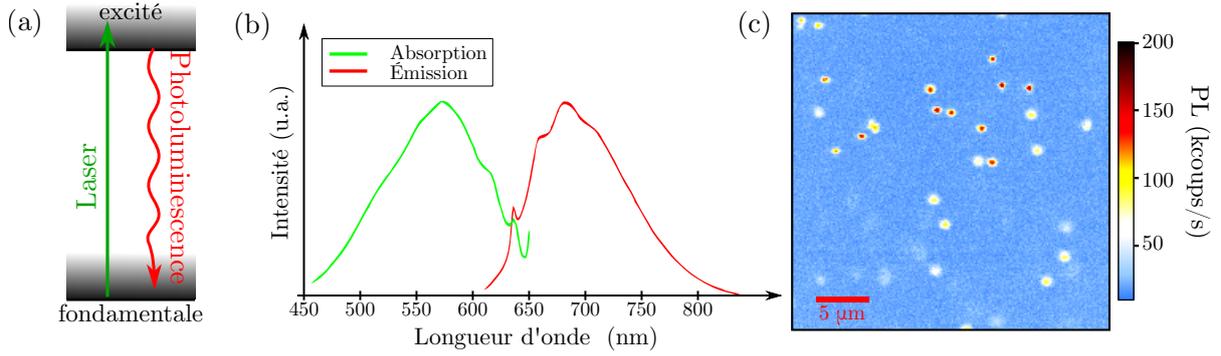


FIGURE 1.2 : (a) - Structure schématique à deux niveaux permettant de rendre compte de la photoluminescence du centre NV. Le dégradé gris traduit la présence de niveaux de vibrations. (b) - Spectre d'absorption (vert) et d'émission (rouge) d'un centre NV. (c) - Image confocale d'un diamant massif de haute pureté. Chaque spot photoluminescent correspond à la présence d'un centre NV unique.

dont la plupart sont sans équivalent pour un système à l'état solide. En premier lieu, il possède une photoluminescence efficace et parfaitement photostable à température ambiante. Aucun phénomène de photoblanchiment ou de clignotement ne perturbe sa photoluminescence, comme c'est souvent le cas pour des émetteurs uniques à l'état solide, tels que les molécules de colorant [53], ou les boîtes quantiques semi-conductrices [54].

Cette propriété permet de mettre en œuvre une source de photons uniques extrêmement robuste à température ambiante. Cette source a été utilisée, par le passé, pour réaliser des expériences de cryptographie quantique en espace libre fondée sur le codage en polarisation des photons uniques [55, 56], ainsi que pour la réalisation d'expériences d'interférences à un photon [57, 58]. Des applications peuvent également être développées dans le domaine de la biologie, où des centres NV dans des nanoparticules de diamant sont utilisés comme marqueurs fluorescents dans les cellules.

Au-delà de leur parfaite photostabilité à température ambiante, les centres NV du diamant possèdent des propriétés de spin qui permettent d'envisager des applications dans les domaines variés allant de l'information quantique [49, 59, 60] à la magnétométrie à haute sensibilité [37, 38]. Le paragraphe suivant vise à décrire ces propriétés de spin.

1.2.2 Résonance de spin du centre NV

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le centre NV est constitué par deux électrons non appariés correspondant à un spin électronique global $S = 1$. Le niveau fondamental du centre NV est ainsi un niveau triplet de spin dont la dégénérescence est partiellement levée par l'interaction spin-spin, en un état doublet $m_s = \pm 1$ et un état singulet $m_s = 0$, séparés de $D \approx 2,87$ GHz en l'absence de champ magnétique (fig. 1.3-(a)). Notons que le nombre quantique m_s indique la projection de l'état de spin électronique suivant l'axe de quantification intrinsèque du centre NV. Cet axe privilégié, qui est imposé par la symétrie C_{3v} du défaut, correspond à la direction liant la lacune électronique et l'atome d'azote et correspond à l'axe de symétrie du centre NV. Cet axe sera noté \hat{u}_z par la suite, comme indiqué sur la figure 1.3-(b). Le niveau excité du centre NV est

1. Centre coloré NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique.

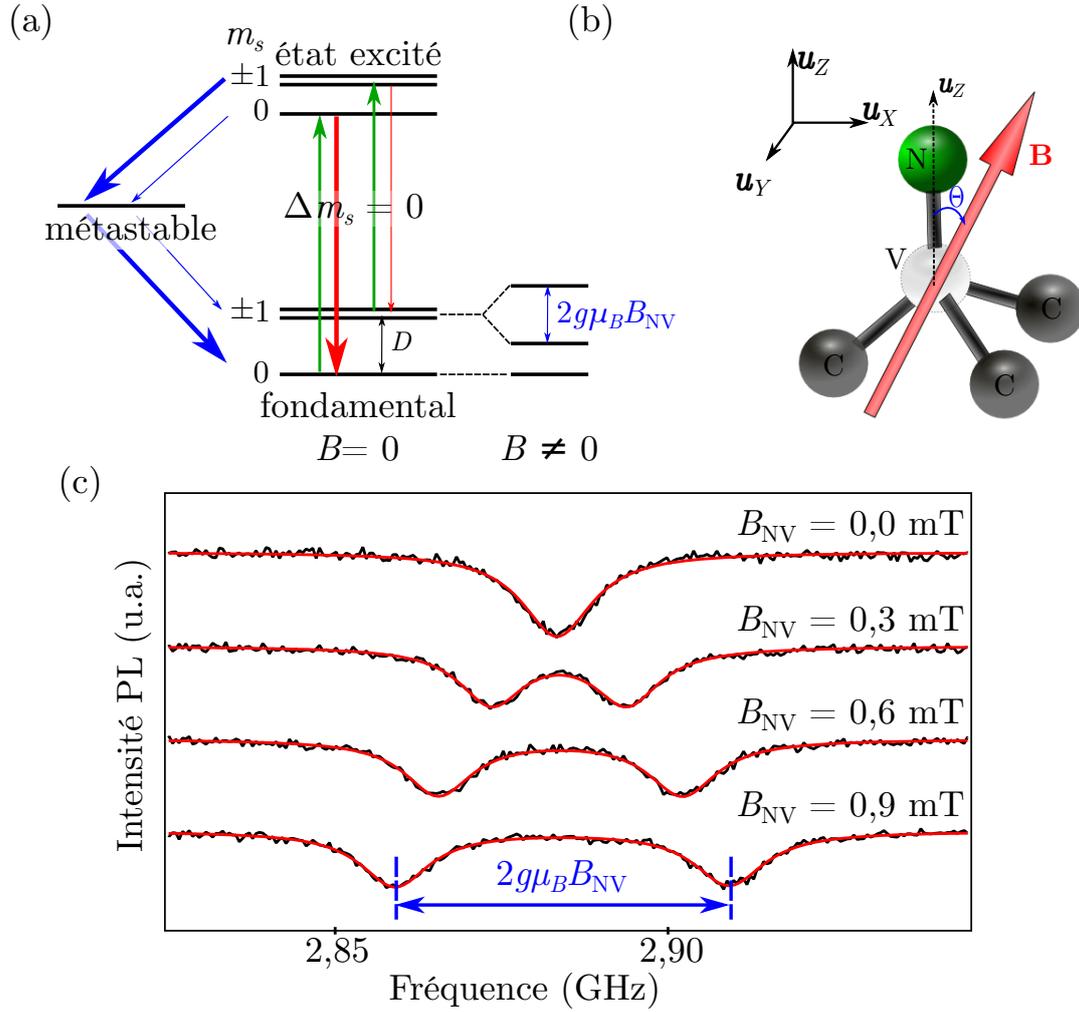


FIGURE 1.3 : (a) - Modèle à 7 niveaux décrivant la dynamique du centre NV du diamant. Les transitions dipolaires électriques conservent la valeur de la projection de l'état de spin selon l'axe de quantification (flèches vertes et rouges). L'épaisseur des flèches traduit la probabilité de transition. Sans champ magnétique une interaction spin-spin entraîne une levée de dégénérescence partielle entre les états $m_s = 0$ et $m_s = \pm 1$, d'intensité D . En présence d'un champ magnétique \mathbf{B} , une levée de dégénérescence supplémentaire des états $m_s = +1$ et $m_s = -1$, proportionnelle à la composante du champ B_{NV} selon l'axe du centre NV, est observée. (b) - Schéma du centre NV dans un champ magnétique. \hat{u}_Z correspond à l'axe du centre NV. Le champ magnétique est alors décrit, dans le repère (X, Y, Z) , par ses coordonnées sphériques (B_0, θ, φ) . (c) - Détection optique du signal de résonance de spin (ESR) d'un centre NV unique en fonction du champ magnétique appliqué.

également un niveau triplet de spin, avec une levée de dégénérescence partielle entre les états $m_s = 0$ et $m_s = \pm 1$, caractérisée par le paramètre $D_e \approx 1,42 \text{ GHz}^3$.

3. Notons qu'une analyse plus détaillée du niveau excité indique qu'il est constitué de deux branches orbitales distinctes. Si l'existence de ces deux branches orbitales a des conséquences importantes sur les

L'analyse des règles de sélection de la transition dipolaire électrique évoquée précédemment permet de montrer que les transitions optiques entre l'état fondamental et l'état excité se font en conservant la valeur de la projection de l'état de spin selon l'axe de quantification ($\Delta m_s = 0$). Cette propriété est une conséquence de la symétrie C_{3v} du défaut. Une fois dans l'état excité, le centre NV peut effectuer une désexcitation radiative selon cette même transition dipolaire électrique. C'est cette désexcitation qui est responsable de la photoluminescence du centre NV. Depuis l'état excité, le centre NV peut également subir une conversion intersystème (ISC), et se désexciter de façon non radiative à travers un état singulet métastable⁴. Le couplage à cet état métastable dépend de l'état de spin considéré, comme indiqué par les flèches bleues sur la figure 1.3-(a). Ainsi, il est bien plus probable de subir une désexcitation vers l'état métastable depuis les états excités $m_s = \pm 1$ que depuis l'état $m_s = 0$. De même, depuis l'état métastable il est plus probable de se désexciter dans l'état fondamental $m_s = 0$. Ces propriétés ont deux conséquences importantes.

Après quelques cycles de fluorescence sous excitation par un laser vert, le centre NV est **polarisé dans l'état $\mathbf{m}_s = \mathbf{0}$** ⁵, par pompage optique. D'autre part, étant donné, que la probabilité de subir une désexcitation non radiative depuis les états $m_s = \pm 1$ - en passant par l'état métastable - est plus élevée que depuis l'état $m_s = 0$, le nombre moyen de photons émis depuis les états $m_s = \pm 1$ est environ 30% plus faible que celui associé à l'état $m_s = 0$. Ainsi **la photoluminescence du centre NV dépend de son état de spin**. Ces propriétés permettent de déterminer l'état de spin électronique dans le niveau fondamental par la simple mesure du niveau de photoluminescence, permettant ainsi de mettre en œuvre une technique de détection optique de la résonance magnétique.

L'application d'un laser d'excitation permet, à la fois, de détecter le niveau de photoluminescence du centre NV, et de polariser son spin électronique dans l'état $m_s = 0$, par pompage optique. L'application d'un champ magnétique oscillant à la fréquence micro-onde résonante avec la transition de spin du centre NV, $m_s = 0 \leftrightarrow m_s = \pm 1$, permet alors de transférer une partie des populations dans les états $m_s = \pm 1$, entraînant ainsi une chute du signal de photoluminescence. Expérimentalement, la photoluminescence d'un centre NV est enregistrée pendant que la fréquence du champ micro-onde est balayée autour de la résonance de spin à $D = 2,87$ GHz. De cette façon, un spectre de résonance de spin (ESR pour "*Electron Spin Resonance*"), tel que celui présenté sur la figure 1.3-(c), est obtenu, laissant clairement apparaître la résonance de spin associée à un centre NV unique.

Depuis plusieurs années, cette méthode est couramment utilisée dans le cadre d'expériences d'optique quantique utilisant le spin électronique d'un centre NV unique comme bit quantique à l'état solide [49, 59, 60]. Elle peut également être mise à profit pour réaliser un magnétomètre de haute sensibilité, fondé sur les propriétés de spin d'un centre coloré NV. Le principe de la mesure est similaire à celui utilisé pour les magnétomètres

propriétés photophysiques du centre NV à basse température, il a été montré qu'elles sont moyennées à température ambiante conduisant au schéma de niveau représenté par la figure 1.3-(a) [61].

4. En réalité il existe plusieurs états singulets métastables mis en jeu lors de cette conversion intersystème [62–64]. Dans le cadre de cette thèse, tous les phénomènes étudiés peuvent être convenablement décrits à l'aide d'un seul état métastable.

5. Notons cependant que cette polarisation n'est, en réalité, pas parfaite puisque la désexcitation du métastable vers les états $m_s = \pm 1$ n'est, en général, pas négligeable devant la désexcitation du métastable vers l'état $m_s = 0$ [65, 66].

1. Centre coloré NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique.

optiques basés sur la précession de spin dans une vapeur atomique [67]. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué au voisinage du centre coloré NV, la dégénérescence des niveaux $m_s = \pm 1$ est levée par effet Zeeman, conduisant à un dédoublement de la raie de résonance magnétique. Nous verrons dans la suite que pour des champs magnétiques d'amplitude inférieure à dix milliteslas, le déplacement spectral de la raie de résonance magnétique est égal à $g\mu_B B_{\text{NV}}$, où B_{NV} est la projection du champ magnétique selon l'axe du centre NV considéré, et $g\mu_B \approx 28 \text{ MHz/mT}$ est le produit du facteur de Landé et du magnéton de Bohr. Ainsi, si nous enregistrons, en présence d'un champ magnétique un spectre de résonance ESR nous obtenons, comme le met en évidence la figure 1.3-(c), deux résonances correspondant aux deux transitions $m_s = 0 \leftrightarrow m_s = +1$ et $m_s = 0 \leftrightarrow m_s = -1$, séparées par la grandeur $2g\mu_B B_{\text{NV}}$. La mesure d'un spectre ESR permet donc de réaliser une mesure quantitative de la composante du champ magnétique selon l'axe du centre NV. C'est cette propriété qui sera mise à profit pour utiliser le centre NV comme magnétomètre.

1.2.3 Centre NV placé dans un champ magnétique

Afin d'utiliser le centre NV comme sonde locale de champ magnétique, il est nécessaire de caractériser précisément la position spectrale des raies de résonances de spin ν_{+1} et ν_{-1} , en fonction du champ magnétique. Cette information peut être obtenue en étudiant le Hamiltonien décrivant la physique de l'état fondamental, en présence d'un champ magnétique externe \mathbf{B} . Dans la suite, le centre NV ainsi que le champ magnétique seront représentés dans la base XYZ associée au centre NV conformément aux notations de la figure 1.3-(b).

Le Hamiltonien \mathcal{H} décrivant ce système, en négligeant le couplage hyperfin avec les spins nucléaires voisins, s'écrit [68] :

$$\mathcal{H}/h = D \left(S_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E \left(S_X^2 - S_Y^2 \right) + g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (1.1)$$

où h est la constante de Planck, D et E représentent les paramètres de levée de dégénérescence en champ nul, S_X, S_Y et S_Z sont les matrices de Pauli, $g \simeq 2,0$ est le facteur de Landé, et μ_B le magnéton de Bohr. Dans le cas présent $S = 1$. Le paramètre de couplage transverse E est fortement influencé par les contraintes mécaniques de la matrice de diamant. Pour un centre NV dans un cristal de haute pureté $E \approx 100 \text{ kHz}$, tandis que pour une nanoparticule de diamant, les contraintes mécaniques importantes conduisent à $E \approx 5 \text{ MHz}$. De façon générale, nous avons toujours $D \gg E$.

Les valeurs propres de ce Hamiltonien sont alors déterminées numériquement. Les positions spectrales des raies ESR ν_{+1} et ν_{-1} en fonction du champ magnétique appliqué sont déduites de ce calcul, comme indiqué sur la figure 1.4. Notons qu'une approche analytique est possible, mais qu'elle fournit dans le cas général des expressions extrêmement lourdes qui ne présentent pas d'intérêt dans le cadre de ce manuscrit. Il reste néanmoins

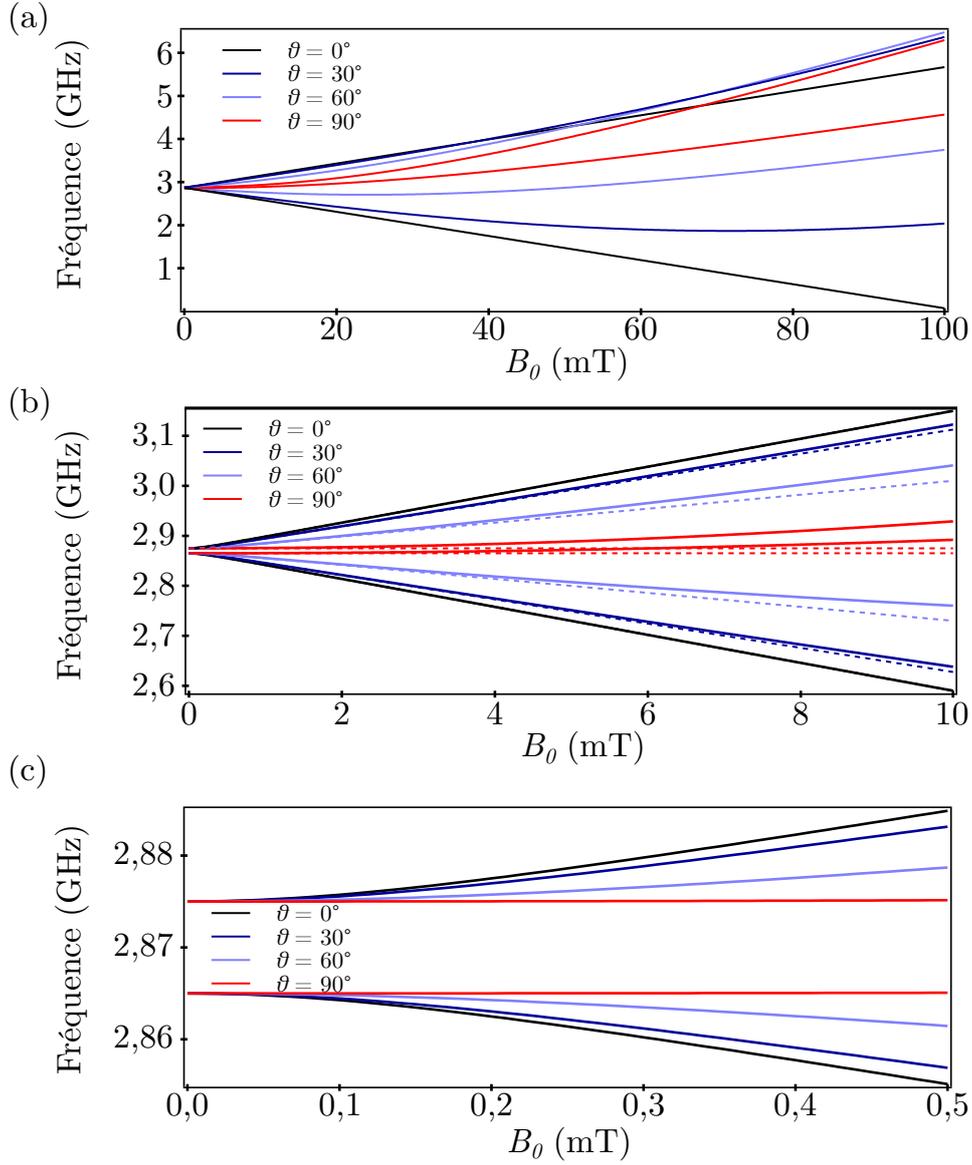


FIGURE 1.4 : Position spectrale des raies de la résonance de spin du centre NV en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué, calculé pour $D = 2.87$ GHz et $E = 5$ MHz. Trois régimes sont différenciés : champs magnétiques forts (a), faibles (b) et très faibles (c). Dans le cas (b) les courbes pointillées représentent l'approximation donnée par l'équation (1.4).

possible de montrer que les deux relations suivantes sont toujours vraies (Cf. annexe A) :

$$\begin{cases} \beta^2 &= \frac{1}{3} (\nu_{-1}^2 + \nu_{+1}^2 - \nu_{-1}\nu_{+1} - D^2 - 3E^2) \\ \Delta &= \frac{1}{27\beta^2} [7D^3 - 2(\nu_{-1} + \nu_{+1})(2\nu_{+1} - \nu_{-1})(2\nu_{-1} - \nu_{+1})] \\ &\quad - \frac{1}{27\beta^2} [3D(9E^2 + \nu_{-1}^2 + \nu_{+1}^2 - \nu_{-1}\nu_{+1})] \end{cases} \quad (1.2)$$

1. Centre coloré NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique.

avec $\beta = g\mu_B B_0$ et $\Delta = D \cos 2\theta + 2E \cos 2\phi \sin^2 \theta$. Comme expérimentalement $E \ll D$, nous considérerons généralement que $\Delta \approx D \cos 2\theta$. **La mesure d'un spectre ESR permet alors d'obtenir à la fois l'amplitude B_0 du champ magnétique et l'angle θ qu'il forme avec l'axe du centre NV.**

Au-delà de ces relations, nous déduisons aussi des calculs présentés sur la figure 1.4, qu'il existe trois régimes intéressants, dépendant de l'amplitude du champ magnétique appliqué.

Champ magnétique de très faible amplitude : $g\mu_B B \ll E$

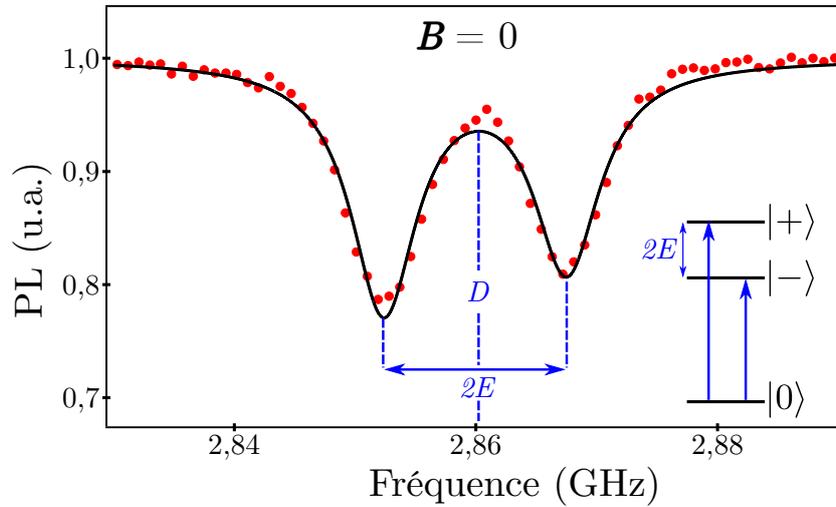


FIGURE 1.5 : Spectre ESR d'un centre NV unique dans un nanodiamant en l'absence de champ magnétique appliqué. L'insert présente un schéma simplifié de la structure du diamant, en présence d'un paramètre E , en l'absence de champ magnétique.

Pour des champs magnétiques de très faible amplitude, tel que $g\mu_B B \ll E$, le paramètre E joue un rôle important dans le Hamiltonien, et la position spectrale des raies ESR ne dépend quasiment pas de l'amplitude du champ magnétique (Fig.1.4-(c)). Ce paramètre E est lié aux contraintes internes à la matrice de diamant. En effet, la présence de contraintes mécaniques conduit à une déformation de la structure du centre NV entraînant une diminution de la symétrie du système. Ces contraintes induisent alors une levée de dégénérescence des états $|m_s = +1\rangle$ et $|m_s = -1\rangle$, dont l'intensité est caractérisée par le paramètre E . De façon plus précise, les états propres du système sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} |0\rangle = |m_s = 0\rangle, \quad \text{d'énergie } E_0 = -\frac{2D}{3} \\ |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|m_s = +1\rangle + |m_s = -1\rangle), \quad \text{d'énergie } E_+ = \frac{D}{3} + E \\ |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|m_s = +1\rangle - |m_s = -1\rangle), \quad \text{d'énergie } E_- = \frac{D}{3} - E \end{array} \right.$$

La moyenne de l'opérateur S_Z sur les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ étant nulle, ils ne sont pas sensibles à l'application d'un champ magnétique tant que $E \gg g\mu_B B$.

Dans les nanodiamants que nous utiliserons dans la suite, les contraintes mécaniques conduisent généralement à des levées de dégénérescence de l'ordre de $E = 5$ MHz (Fig. 1.5). Cette valeur est généralement plus faible dans les diamants massifs ($E \approx 100$ kHz).

Ainsi, pour une valeur typique $E = 5$ MHz, la position spectrale des raies ESR est quasiment indépendante de l'amplitude du champ magnétique appliqué jusqu'à environ 0,1 mT. Dans ce régime le centre NV ne peut pas être utilisé comme magnéto­mètre. Il reste néanmoins possible de s'affranchir de cette limitation en cherchant des centres NV ayant un paramètre E faible, ou, de façon plus simple, en appliquant un champ de biais à l'expérience afin de s'éloigner du régime des très faibles champs.

Champ magnétique de faible amplitude : $E \ll g\mu_B B \ll D$

Étant donné que $D \approx 2,87$ GHz, pour des champs magnétiques de l'ordre du millitesla, tel que $g\mu_B B \ll D$, les termes diagonaux du Hamiltonien dominant. En d'autres termes, les effets des composantes transverses du champ magnétique B_X et B_Y , peuvent être négligés. Dans ces conditions, l'axe de quantification du système est fixé par l'axe du centre NV et les états propres du système sont les états $|m_s = 0, \pm 1\rangle$. La position spectrale des raies de résonance est alors donnée par

$$\nu_{\pm 1} = D \pm g\mu_B B_Z . \quad (1.3)$$

Elle évolue donc linéairement avec la projection du champ magnétique B_Z sur l'axe du centre NV, qui sera noté B_{NV} par la suite.

Notons que pour les simulations numériques utilisées dans les chapitres suivants il peut être intéressant d'étendre l'équation (1.3) au cas des champs très faibles, et de tenir compte du paramètre E . La position spectrale des raies de résonance est alors donnée par

$$\nu_{\pm 1} = D \pm \sqrt{(g\mu_B B_{NV})^2 + E^2} . \quad (1.4)$$

Afin d'estimer l'erreur effectuée, en utilisant une telle approximation, la figure 1.4-(b), représente à la fois la position réelle des raies de résonance (trait plein) et le modèle linéaire, tenant compte du paramètre E , en fonction de B_{NV} (trait pointillé). Cette approximation est très bonne tant que les champs magnétiques sont d'amplitude inférieure à 5 mT.

Ainsi, pour ce régime de faible amplitude de champs magnétiques, qui sera celui correspondant à la majorité des cas expérimentaux étudiés dans la suite, la mesure d'un spectre ESR fournit une mesure quantitative de la composante du champ magnétique selon l'axe du centre NV.

Champs magnétiques forts : $g\mu_B B \sim D$

Pour des champs magnétiques plus intenses, typiquement supérieurs à 10 mT, nous ne pouvons plus réaliser d'approximations, et les positions des raies ESR sont données par la résolution des équations (1.2) et dépendent fortement de l'orientation du champ magnétique. En principe, une combinaison de raies ESR mesurées aux fréquences ν_{+1} et ν_{-1} permet d'extraire à la fois l'amplitude du champ et l'angle θ qu'il forme avec l'axe du centre NV.

1. Centre coloré NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique.

Cependant, cette mesure n'est plus réalisable dès que la composante transverse du champ $B_{\perp} = \sqrt{B_x^2 + B_y^2}$ n'est plus négligeable devant D . Dans ces conditions, l'axe de quantification du système n'est plus imposé par l'axe de symétrie du centre NV mais par l'orientation du champ magnétique appliqué. Le nombre quantique m_s n'est alors plus adapté à la description du système. La composante transverse B_{\perp} induit un mélange des états de spin et les états propres sont donnés par des superpositions des états $m_s = 0, \pm 1$. Comme la dépendance de la photoluminescence du centre NV est liée aux états m_s , il n'est plus possible, dans ces conditions, de détecter optiquement la résonance de spin du centre NV.

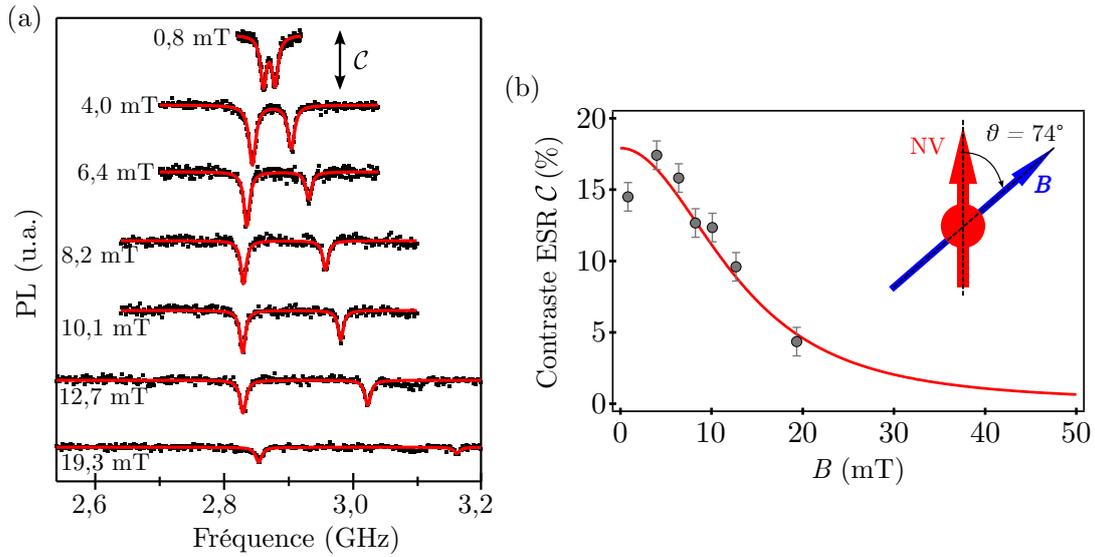


FIGURE 1.6 : (a) - Spectres ESR en fonction de l'amplitude du champ magnétique, appliqué avec un angle $\theta = 74^\circ$ par rapport à l'axe du centre NV. (b) - Contraste C de la résonance magnétique en fonction de l'amplitude du champ. La courbe rouge correspond à un ajustement des données par le modèle décrit dans [66].

Afin de mettre en évidence cet effet, nous avons enregistré des spectres ESR pour un centre NV unique, en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué. Dans cette expérience, l'orientation du champ est telle que $\theta = 74^\circ$, conduisant à une composante transverse du champ significative. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 1.6. Il apparaît alors clairement que le contraste de la détection optique des spectres ESR diminue avec l'amplitude du champ magnétique appliqué, comme le souligne la figure 1.6. Une analyse plus détaillée de ce régime des forts champs magnétiques transverses, peut être trouvée dans la référence [66].

Cette perte de contraste ESR peut s'avérer limitante pour l'imagerie de structures magnétiques générant des champs importants. Cet aspect sera abordé plus en détails au chapitre 3 (§ 3.15). Nous proposerons alors une méthode permettant de s'affranchir de cette limitation et d'obtenir tout de même une information magnétique.

Notons enfin que, pour un champ magnétique appliqué selon l'axe du centre NV, nous nous retrouvons dans un cas équivalent à celui des champs magnétiques de faibles amplitudes. La position spectrale des raies de résonance est alors donnée par la relation (1.3)

et le contraste optique de la résonance de spin est conservé quelle que soit l'amplitude de ce champ [66, 69].

Signe du champ magnétique

L'utilisation d'une antenne micro-onde standard, génère un champ micro-onde polarisé linéairement, qui excite donc les deux transitions de spin $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = +1\rangle$ et $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = -1\rangle$ de façon équivalente. Une mesure de spectres ESR ne permet donc pas de faire une distinction entre les deux résonances et il n'est donc pas possible de déterminer le signe du champ magnétique, mais seulement la valeur absolue de son amplitude.

Cette limitation peut être contournée, soit en appliquant un champ magnétique de biais, utilisé comme référence [70], soit en utilisant des champs micro-ondes polarisés circulairement qui exciteront spécifiquement l'une des deux transitions de spin. La seconde approche requière de fabriquer des antennes spécifiques, et n'est pas évidente à mettre en œuvre expérimentalement [71]. L'utilisation de la première approche semble bien plus aisée, il faut cependant tenir compte du fait que l'application d'un champ magnétique de biais peut induire une perturbation de la structure magnétique étudiée. Cette méthode du champ de biais sera néanmoins mise en pratique dans le chapitre 4, pour l'étude de vortex magnétiques dans des plots ferromagnétiques.

1.2.4 Application à la détermination de l'orientation du centre NV

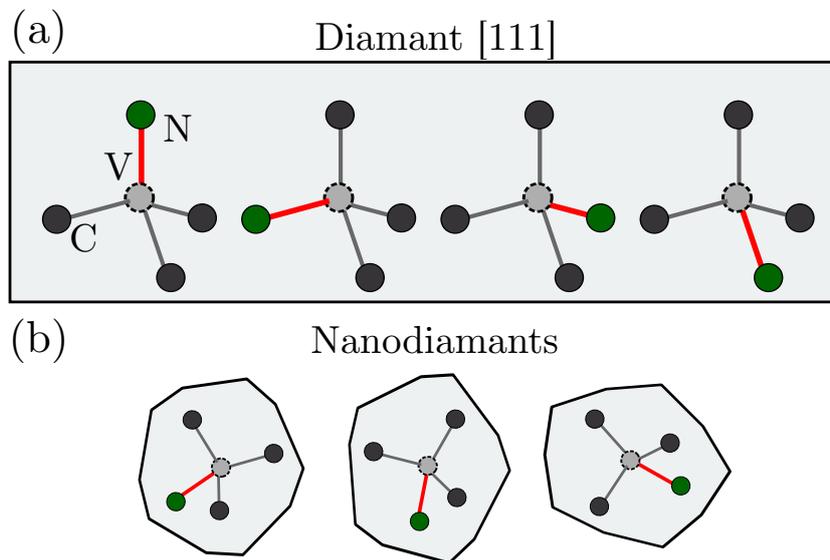


FIGURE 1.7 : (a) - Orientation des centres NV dans le diamant massif. La maille de diamant impose quatre orientations possibles. (b) - Orientation des centres NV dans les nanodiamants. Les nanodiamants sont déposés de façon aléatoire sur un échantillon. Toutes les orientations de centres NV sont alors possibles.

Comme nous venons de le mettre en évidence, le centre NV permet de faire, en première approximation, une mesure quantitative de la composante du champ magnétique

1. Centre coloré NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique.

selon l'axe du centre NV. Pour que cette information s'avère utile il est donc crucial de caractériser précisément l'orientation du centre NV. Le centre NV peut exister selon quatre orientations différentes dans la matrice de diamant, correspondant aux directions $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, et $[1\bar{1}\bar{1}]$. Pour un diamant massif, ces quatre orientations sont parfaitement déterminées par l'orientation cristalline de la surface de l'échantillon. La figure 1.7-(a) indique ces quatre orientations différentes pour un diamant massif orienté suivant la direction $[111]$. Dans ce cas, une simple étude des propriétés de polarisation de la photoluminescence du centre NV, permet de déterminer précisément son orientation [71, 72].

Pour un centre NV dans un nanodiamant, le dépôt de nanodiamants étant aléatoire, il n'existe pas de direction privilégiée, comme illustré sur la figure 1.7-(b). Ainsi, il sera possible de trouver des centres NV avec toutes les orientations possibles. Il est alors crucial d'être en mesure de déterminer l'orientation d'un centre NV quelconque.

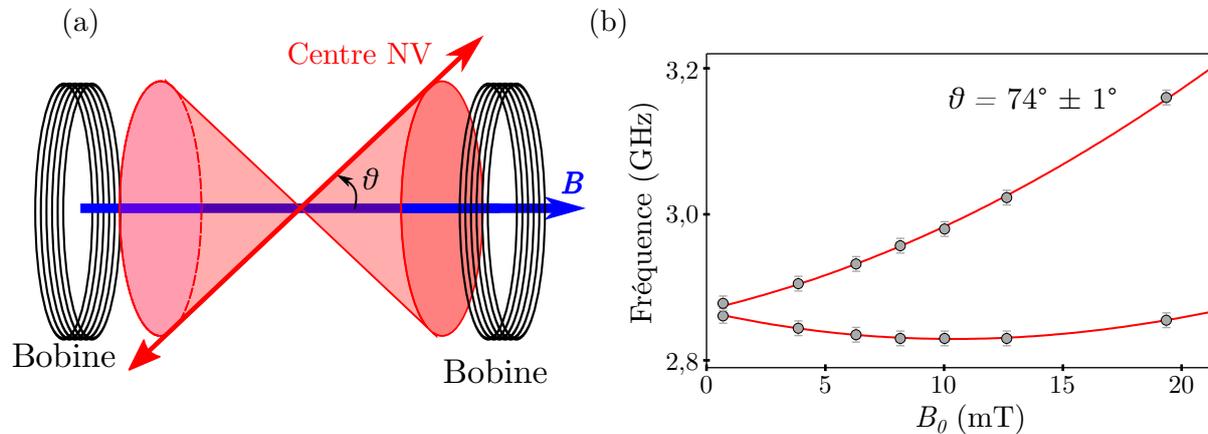


FIGURE 1.8 : (a) - Dispositif de mesure de l'orientation d'un centre NV par rapport à un axe donné. (b) - Positions spectrales des raies ESR en fonction du champ magnétique appliqué à l'aide des bobines. Un ajustement des données (courbe rouge) permet d'obtenir l'angle $\theta = 74^\circ \pm 1^\circ$ entre l'axe du centre NV et l'axe des bobines.

Nous avons vu précédemment, qu'une mesure précise de la position spectrale des raies ESR du centre NV permet, grâce aux relations (1.2), de déterminer à la fois l'amplitude B_0 du champ magnétique appliqué et de l'angle θ qu'il forme avec l'axe du centre NV. Nous rappelons ici que cette mesure est possible tant que la composante du champ transverse peut être négligée devant D . Ainsi, en appliquant un champ magnétique selon un axe donné à l'aide de bobines en configuration de Helmholtz, nous pouvons déterminer la position des raies de résonance pour différentes amplitudes du champ magnétique B_0 (Fig. 1.8). Ces données peuvent alors être ajustées, en utilisant la diagonalisation du Hamiltonien présenté sur l'équation (1.1), où les seuls paramètres libres sont l'angle θ et le coefficient de proportionnalité entre l'amplitude du champ magnétique appliqué au niveau du centre NV, et le courant circulant dans la bobine. Cet ajustement fournit alors l'angle θ avec une grande précision.

En effectuant cette mesure selon trois axes il est possible de déterminer précisément l'orientation du centre NV.

1.3 Sensibilité de la magnétométrie à centre NV

Pour des champs magnétiques d'amplitude inférieure à 10 mT, cas que nous traiterons dans la suite, la mesure du spectre ESR d'un centre NV permet d'accéder à la valeur de la composante de ce champ le long de l'axe du centre NV. Nous nous intéressons maintenant à la sensibilité d'une telle mesure.

1.3.1 Sensibilité de détection d'un champ magnétique statique

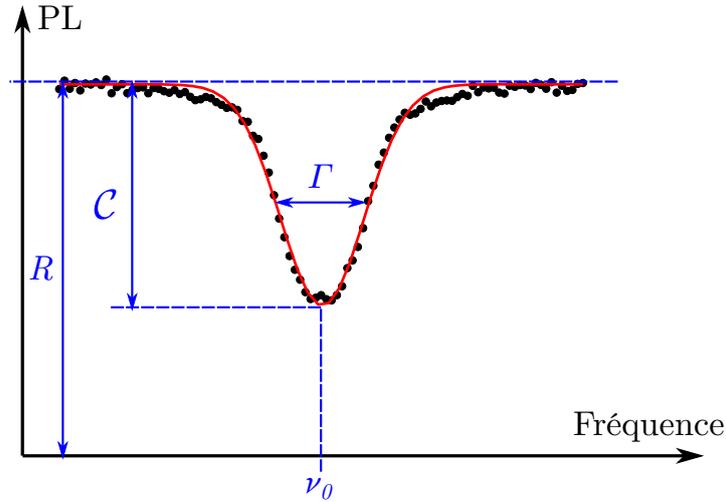


FIGURE 1.9 : Paramètres relatifs à un spectre ESR, utiles pour la description de la sensibilité. Les données ont été ajustées à l'aide d'une fonction lorentzienne (courbe rouge).

La mesure d'un champ magnétique s'effectue en enregistrant l'intensité de photoluminescence associée à la résonance de spin du centre NV. Cette intensité de photoluminescence, en fonction de la fréquence ν du champ micro-ondes appliqué, est de la forme :

$$I(\nu) = R \left(1 - C \times \mathcal{L} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Gamma} \right) \right), \quad (1.5)$$

où \mathcal{L} est une fonction lorentzienne qui décrit le comportement de la résonance⁶, R le taux de comptage, C le contraste de la résonance, Γ sa largeur à mi hauteur, et ν_0 sa fréquence centrale, qui est liée à la valeur du champ magnétique appliqué. Ces notations sont résumées sur la figure 1.9. Afin d'estimer la sensibilité de la mesure de champ magnétique, nous nous plaçons à une fréquence micro-onde ν fixée.

Sur une période Δt , nous acquérons un signal de photoluminescence, limité par le bruit de photons :

$$S(B) = I(B)\Delta t \pm \sqrt{I(B)\Delta t}. \quad (1.6)$$

6. Pour des diamants de haute pureté, pour lesquels les fluctuations magnétiques de l'environnement sont lentes, la résonance de spin est généralement mieux décrite par une fonction gaussienne [73]. Dans le cadre de cette thèse, où nous utiliserons surtout des nanodiamants, la résonance de spin sera toujours modélisée par une fonction lorentzienne.

1. Centre coloré NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique.

Une variation du champ magnétique appliqué δB induit alors une variation de ce signal, qui s'écrit au premier ordre :

$$\begin{aligned}\delta S(B) &= \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right) \delta B \\ &= \left(\frac{\partial I}{\partial B} \right) \delta B \Delta t\end{aligned}\tag{1.7}$$

Le rapport signal sur bruit, limité par le bruit de photon, associé à la mesure de cette variation est donné par

$$SNR = \frac{\left(\frac{\partial I}{\partial B} \right) \Delta t \delta B}{\sqrt{I(B) \Delta t}}\tag{1.8}$$

Nous pouvons ainsi calculer la sensibilité de la mesure du champ magnétique, qui est définie par $\eta = \delta B_{\min} \sqrt{\Delta t}$, pour un rapport signal sur bruit égal à 1. Dans le cas présent, on a alors :

$$\begin{aligned}\eta &= \delta B \sqrt{\Delta t} \\ &= \frac{\sqrt{I(B)}}{\left(\frac{\partial I}{\partial B} \right)}\end{aligned}\tag{1.9}$$

Afin de simplifier ce résultat, nous considérons que le contraste de la résonance de spin \mathcal{C} est suffisamment faible pour que $\sqrt{I(B)} \approx \sqrt{R}$. La sensibilité maximale de notre système se met alors sous la forme :

$$\begin{aligned}\eta &\approx \frac{h}{g\mu_B} \frac{\sqrt{R}}{\max_{\nu} \left| \frac{\partial I}{\partial \nu} \right|} \\ &\approx \frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{h}{g\mu_B} \frac{\Gamma}{\mathcal{C}\sqrt{R}}\end{aligned}\tag{1.10}$$

Le facteur multiplicatif $4/(3\sqrt{3})$ correspond au choix de la fréquence micro-onde ν , pour laquelle la plus grande sensibilité peut être atteinte, c'est à dire au maximum de la pente du spectre ESR. La sensibilité de la sonde magnétique dépend donc du contraste et de la largeur de la résonance magnétique, ainsi que du niveau du signal détecté R .

Le contraste \mathcal{C} de la résonance est lié aux paramètres photophysiques intrinsèques du centre NV sur lesquels nous n'avons pas d'influence. L'amélioration de la sensibilité de la mesure du champ magnétique nécessite alors de s'intéresser au taux de comptage R , et à la largeur de résonance de spin du centre NV, qui sont tout deux influencés par la structure en diamant entourant celui-ci.

Taux de comptage R

Une des caractéristiques de la matrice hôte de diamant est son fort indice de réfraction $n = 2,4$, conduisant à un angle limite de réflexion totale à l'interface diamant-air de seulement $22,6^\circ$ (Fig. 1.10-(a)). Il en résulte que la lumière émise par un centre coloré

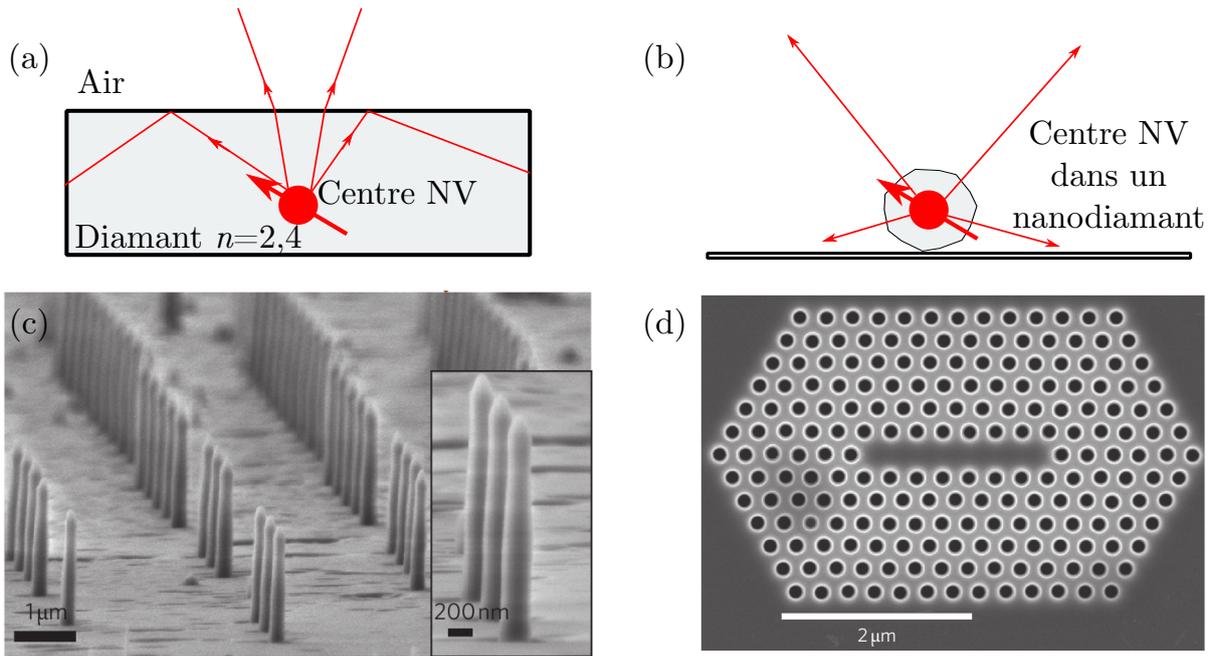


FIGURE 1.10 : (a) - Émission d'un centre NV dans un diamant massif. Le fort indice du diamant conduit à un angle limite de réflexion totale $i = 22,6^\circ$. (b) - Émission d'un centre NV dans un nanodiamant. (c) - Pilier en diamant permettant de guider la photoluminescence du centre NV, est ainsi accroître l'efficacité de collection. Image extraite de la référence [74]. (d) - Cristal photonique en diamant, permettant d'exalter le signal de photoluminescence du centre NV par effet Purcell. Image extraite de la référence [75].

reste en majeure partie piégée dans la matrice de diamant, conduisant à une mauvaise efficacité de collection des photons de luminescence.

Une approche simple pour contourner ce problème consiste à utiliser des nanoparticules de diamant de taille très inférieure à la longueur d'onde [76]. Le système est alors décrit par les lois de l'électrostatique, et non plus par l'optique géométrique [77]. La disparition des phénomènes de réflexion totale à l'interface diamant-air permet alors de collecter près de 50% de photoluminescence supplémentaire, comparativement au diamant massif (Fig. 1.10-(b)).

Obtenir un accroissement du signal de photoluminescence pour des centres NV dans le diamant massif reste cependant un enjeu important pour toutes les applications du centre NV. De nombreux axes de recherche se sont ainsi développés autour de cette thématique au cours des dernières années. Une première approche consiste à structurer le diamant de façon à guider la photoluminescence du centre NV. Ainsi, la création de piliers en diamant, tels que ceux représentés par la figure 1.10-(c), permet de gagner un ordre de grandeur sur l'efficacité de collection de la photoluminescence des centres NV [74]. Un effet identique peut être obtenu à l'aide de lentilles solides à immersion [78]. Une autre approche consiste à exalter la photoluminescence par effet Purcell en couplant les centres NV à des structures photoniques [75, 79, 80]. Un exemple de cristal photonique en diamant est présenté sur la figure 1.10-(d). Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons essentiellement des centres NV placés dans des nanodiamants.

Largeur des raies de résonance Γ

L'autre paramètre important intervenant dans la sensibilité du centre NV comme capteur de champ magnétique, est la largeur Γ de la résonance de spin. Cette largeur est intrinsèquement limitée par le temps de cohérence T_2^* du centre NV. Pour une excitation continue laser et micro-onde, cette limite n'est pas atteinte, puisque il existe un élargissement de la résonance, dû aux puissances optique et micro-onde mises en jeu. Cet élargissement inhomogène de puissance peut être décrit à l'aide des équations de Bloch optique, comme décrit en détail dans la référence [73].

Cependant, il est possible d'éliminer cette élargissement de puissance en utilisant une excitation impulsionnelle du centre NV, et ainsi atteindre la largeur intrinsèque de la résonance de spin $\Gamma_2^* \sim \frac{1}{T_2^*}$. Dans ce cas, le fait d'utiliser une excitation impulsionnelle réduit le taux de comptage R à une valeur R_{pulse} , menant à une sensibilité

$$\eta \approx \frac{h}{g\mu_B C} \frac{1}{\sqrt{R_{\text{pulse}} T_2^*}}, \quad (1.11)$$

comme détaillé dans les références [37, 73]. Le temps de cohérence T_2^* du centre NV, qui limite la sensibilité de détection de champ magnétique, dépend alors fortement du matériau diamant utilisé. C'est cet aspect que nous allons discuter maintenant.

1.3.2 Influence du matériau diamant sur le temps de cohérence T_2^*

Les interactions entre un spin et son environnement conduisent à une perte d'information sur les cohérences de ce spin. Cette perte d'information s'effectue sur un temps caractéristique que l'on nomme temps de relaxation spin-spin, ou temps de cohérence, et que l'on note T_2^* , en suivant la terminologie de la résonance magnétique nucléaire.

Dans la matière condensée, la principale cause de décohérence, provient des impuretés paramagnétiques voisines, qui constituent ce que l'on appelle le "*bain de spin*". Ces impuretés génèrent un champ magnétique fluctuant qui détruit les cohérences du spin central. Les impuretés paramagnétiques prépondérantes dans le diamant sont d'une part les atomes d'azote en substitution, ayant un spin électronique $S = 1/2$, et d'autre part les atomes de l'isotope 13 du carbone⁷, de spin nucléaire $I = 1/2$. Notons que la présence d'impuretés de spin à la surface du diamant peut également avoir un impact important pour des centres NV proche de l'interface diamant-air, comme c'est toujours le cas pour des nanodiamants. Le temps de cohérence est donc intimement lié à la pureté de la matrice du diamant hôte, qui dépend de la voie de synthèse du diamant, comme le met en évidence la figure 1.12-(a).

Production de diamant

Bien que les premières expériences sur les centres NV aient été réalisées dans des diamants d'origine naturelle, le développement de techniques de production industrielle

7. Le diamant est constitué de deux isotopes de carbone : le ^{12}C à 99% sans propriété de spin, et le ^{13}C à 1% dont le noyau a un spin nucléaire $I = 1/2$.

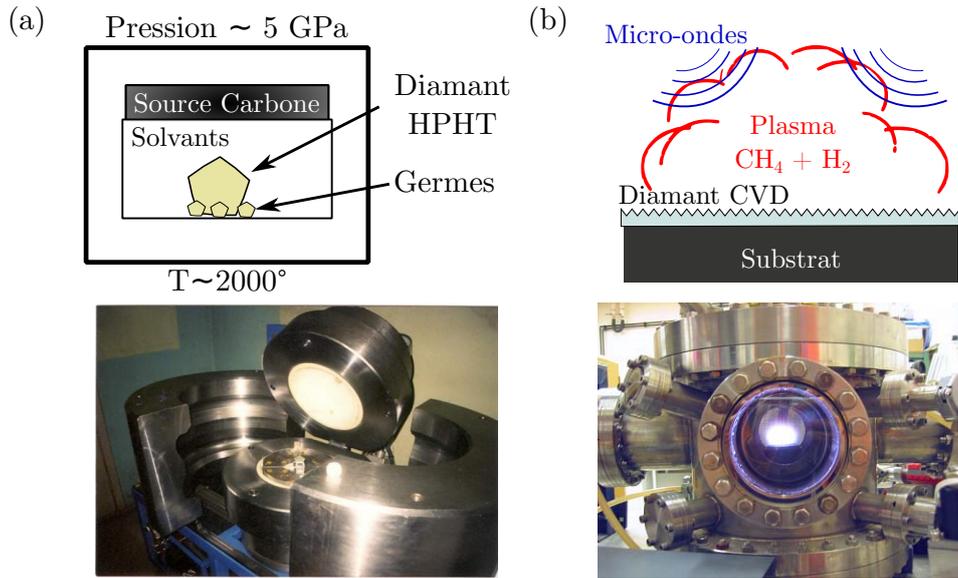


FIGURE 1.11 : Méthodes de production de diamants massifs. (a) - Schéma de principe des méthodes Haute Pression, Haute Température (HPHT), et photographie d'une presse utilisée dans de tels procédés. (b) - Schéma de principe de la croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de diamant, et photographie d'un réacteur CVD en fonctionnement au laboratoire LSPM (Université Villetaneuse/Paris 13).

du diamant a permis une amélioration importante de la qualité des échantillons, ainsi qu'une maîtrise de leurs propriétés.

Il existe essentiellement deux méthodes permettant d'obtenir des diamants massifs :

- La première, dite *HPHT* ("Haute Pression, Haute Température"), consiste à chauffer un mélange de graphite et de solvants sous haute pression (environ 5 GPa) à une température supérieure à 1500 °C [81] (Fig. 1.11-(a)).
- Une autre méthode, dite *CVD* ("Chemical Vapour Deposition"), consiste à faire croître un diamant par un procédé de dépôt couche par couche. Une souche de diamant est placée dans un réacteur CVD et le dépôt de carbone, provenant d'un mélange gazeux de CH_4 et H_2 introduit dans la chambre du réacteur, est assisté par un champ micro-onde produisant un plasma [82] (Fig. 1.11-(b)).

Les méthodes HPHT ont permis d'obtenir des diamants de synthèse depuis les années 50. Cependant, avec un tel procédé la quantité d'impureté d'azote est difficile à contrôler et les diamants ainsi produits contiennent souvent plusieurs centaines de ppm de cette impureté [81, 83]. Le temps de cohérence de l'état de spin électronique associé à un centre coloré NV est alors limité à quelques centaines de nanosecondes [84] (Fig. 1.12-(a)).

Durant les vingt dernières années, le développement des techniques de croissance par dépôt CVD a permis de contrôler de façon précise la teneur en impuretés paramagnétiques, conduisant à des échantillons de diamant monocristallin présentant une concentration en azote de l'ordre de 10^{-2} ppb [82]. Dans un tel environnement, le temps de cohérence T_2^* de l'état de spin électronique associé à un centre NV atteint plusieurs

1. Centre coloré NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique.

microsecondes [73].

La technique de croissance CVD permet également de réduire la teneur en ^{13}C en enrichissant le mélange gazeux du plasma en ^{12}C . Cette purification isotopique permet d'obtenir des temps de cohérence T_2^* de l'ordre de $500 \mu\text{s}$, correspondant à une largeur de la résonance magnétique de l'ordre de 2 kHz [85]. Il s'agit de la plus fine largeur de raie de résonance paramagnétique électronique jamais mesurée dans un matériau à l'état solide et à température ambiante. Notons qu'en utilisant les techniques d'écho de spin, qui permettent de découpler le spin central de son environnement, le temps de cohérence $T_2^{\text{écho}}$ atteint plusieurs millisecondes à température ambiante [86].

Le temps de cohérence de l'état de spin électronique du centre NV dans ces différents matériaux sont rappelés sur la figure 1.12-(a)

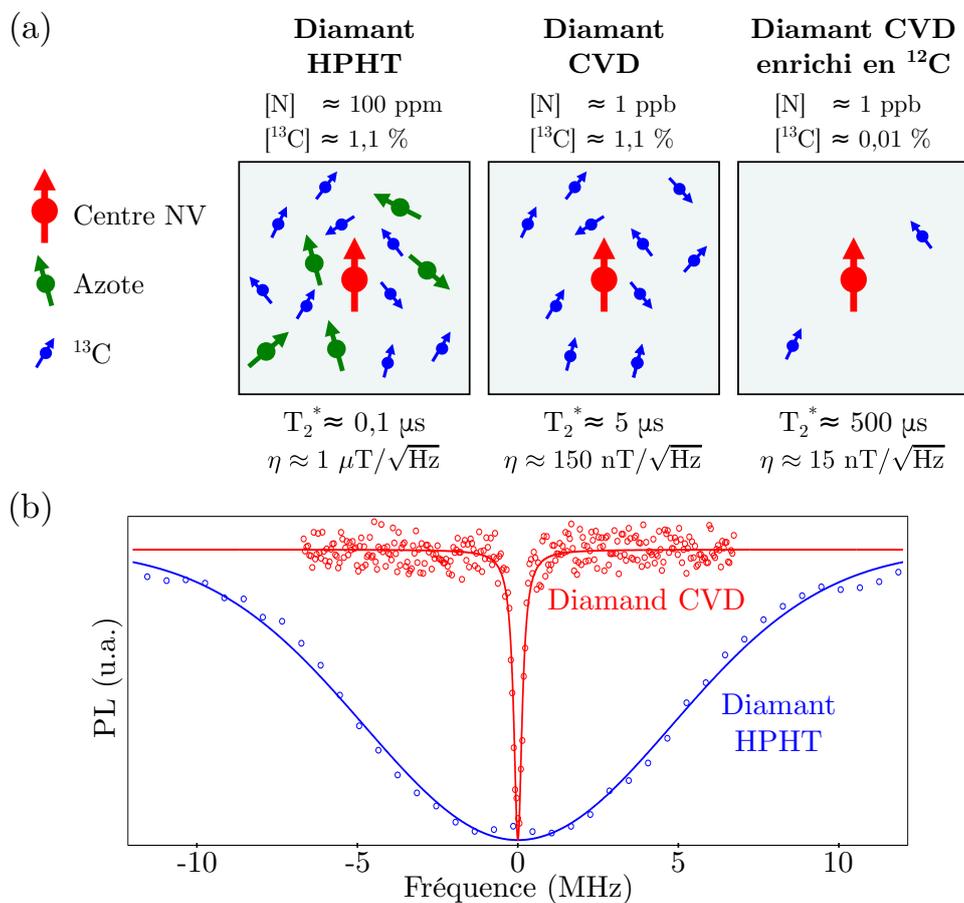


FIGURE 1.12 : Influence du matériau diamant sur le temps de cohérence du centre NV. (a) - Schéma d'un centre NV dans différents type de diamant. La quantité d'impuretés paramagnétiques influencent fortement le temps de cohérence T_2^* du centre NV, et donc sur la sensibilité η de détection de champ magnétique. (b) - Spectres ESR d'un centre NV dans un diamant produit par une méthode HPHT (bleu) et par une méthode CVD (rouge). Les ajustements des données (courbe pleine) permettent d'estimer la largeur de la résonance de spin à environ 10 MHz et 200 kHz , correspondant à des temps de cohérence du centre NV de respectivement $0,05 \mu\text{s}$ et $3 \mu\text{s}$.

La nature de la matrice de diamant a donc une forte influence sur la sensibilité du

centre NV utilisé comme capteur magnétique. Cet effet peut d'ailleurs être vérifié expérimentalement. Pour cela, nous enregistrons un spectre ESR pour un centre NV dans un nanodiamant HPHT (200 ppm d'azote) et dans un diamant CVD (1 ppb d'azote, 1,1% d'abondance isotopique en ^{13}C). Les résultats sont présentés sur la figure 1.12-(b). Comme attendu, la largeur de la résonance magnétique est beaucoup plus importante dans la cas du nanodiamant HPHT.

Afin d'estimer la sensibilité maximale obtenue pour un centre NV de temps de cohérence T_2^* donné, nous utilisons les résultats expérimentaux obtenus par A. Dréau *et al.* [73]. Un temps de cohérence T_2^* de 3 μs correspond à une sensibilité maximale de $300 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$. Étant donné que la sensibilité évolue comme la racine du temps de cohérence du centre NV (équation (1.11)), nous pouvons en déduire la sensibilité associée à tout centre NV (Fig. 1.12-(a)). Ainsi pour un centre NV dans un nanodiamant HPHT, dont le temps de cohérence se situe aux alentours de 0,1 μs , la sensibilité est de l'ordre de $1 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$, qui est déjà suffisante pour la cartographie de nombreuses structures magnétiques. Notons que les diamants CVD sont évidemment bien plus attractifs du point de vue de la sensibilité magnétique. Cependant, nous verrons par la suite que l'utilisation de nanodiamants permet de mettre en œuvre un magnétomètre avec une grande flexibilité expérimentale. Avant d'aborder ce point, nous soulignons simplement deux techniques permettant d'améliorer la sensibilité de détection d'un champ magnétique.

1.3.3 Amélioration de la sensibilité

Si la sensibilité de détection d'un champ magnétique statique par un centre NV unique est limitée par le temps de cohérence de ce dernier, il est intéressant de noter qu'elle peut être étendue dans le cas d'un ensemble de centres NV, ou pour un champ magnétique oscillant.

Sensibilité de mesure de champs magnétiques oscillants.

Les techniques d'écho de spin permettent de filtrer les composantes rapides du bain de spin. De cette façon, le temps de cohérence effectif du centre NV augmente de T_2^* à $T_2^{\text{écho}}$, améliorant ainsi la sensibilité par un facteur $\sqrt{T_2^{\text{écho}}/T_2^*}$ [37, 39]. Pour un nanodiamant, des valeurs typiques $T_2^{\text{écho}} \approx 1 \mu\text{s}$ sont observées, alors que pour un diamant CVD de haute pureté $T_2^{\text{écho}} \approx 1 \text{ ms}$ [87].

Cependant, comme cette technique filtre les champs magnétiques statiques, elle ne peut être employée que pour la détection de champs oscillants. Notons qu'il reste néanmoins possible de transformer un champ statique en champ oscillant en imposant un mouvement oscillatoire soit à l'échantillon, soit à la sonde magnétique [88]. Des techniques plus raffinées de découplage dynamique du centre NV avec son environnement peuvent alors être utilisées pour améliorer encore la sensibilité de la détection d'un champ magnétique oscillant [84, 89, 90]. De telles méthodes ont permis récemment la détection d'un spin électronique unique à une distance de 60 nm de la sonde magnétique [19].

Magnétométrie en ensemble

Une autre approche pour gagner en sensibilité consiste à utiliser, non pas un centre NV unique, mais un ensemble de centres NV. En effet, la sensibilité évolue en fonction du

1. Centre coloré NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique.

nombre N de centres NV considérés comme \sqrt{N} . Cependant, il faut aussi tenir compte du fait que pour des ensembles de centres NV, quatre orientations coexistent, réduisant le signal utile par un facteur quatre, et que la forte concentration en centres NV impose une forte concentration en atomes d'azote, et donc un bain de spin plus dense. Ainsi, les temps de cohérence des centres NV dans de tels échantillons sont bien souvent raccourcis [91].

Une étude minutieuse de ces différents aspects a été menée par l'équipe de M. Lukin à Harvard, soulignant qu'il est envisageable d'obtenir une sensibilité proche de $250 \text{ aT}/\sqrt{\text{Hz}}$ pour une mesure de champs oscillants avec un tel système [37].

1.4 Stratégies pour la réalisation d'un magnétomètre à centre NV

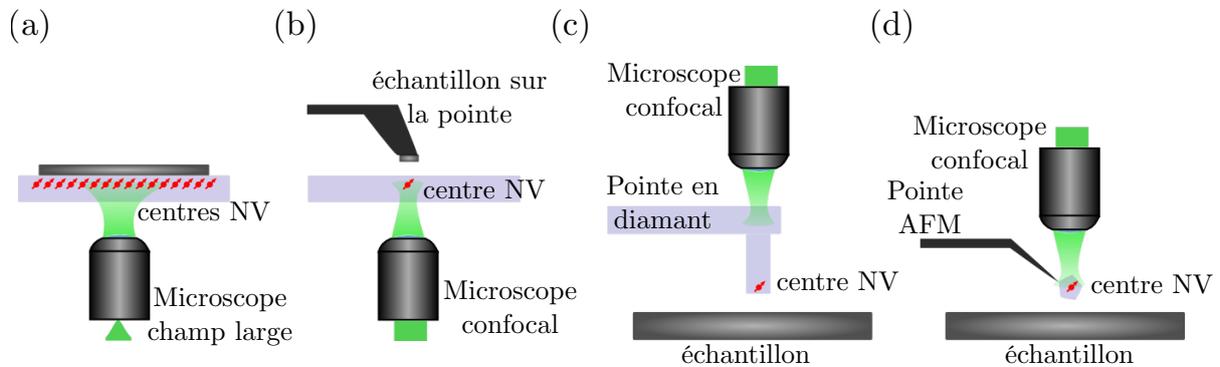


FIGURE 1.13 : Différentes configurations de magnétométrie à centre NV. (a) - Magnétométrie en ensemble. Un ensemble de centres NV est adressé à l'aide d'un microscope optique en champ large. Cette approche est très sensible, et permet d'imager des zones micrométriques. Sa résolution spatiale est limitée par la diffraction optique. (b) - Magnétomètre à centre NV unique dans un diamant massif de haute pureté. L'échantillon est positionné à proximité du centre NV à l'aide d'un nanomanipulateur. Cette approche bénéficie de la sensibilité associée aux centres NV dans les diamants de haute pureté, et de la résolution spatiale sub-nanométrique associée à l'utilisation d'un centre NV unique. Cependant elle est peu flexible. (c) - Magnétométrie à centre NV unique. Le centre NV est positionné à proximité de l'échantillon à l'aide d'une pointe en diamant massif. Une telle approche est à la fois sensible, résolue, et flexible. Cependant la fabrication et la mise en œuvre d'une pointe en diamant massif est relativement complexe [70]. (d) - Magnétométrie à centre NV unique. Une pointe AFM est fonctionnalisée par un nanodiamant contenant un centre NV unique, ce qui permet de positionner ce dernier à proximité de l'échantillon. Bien que moins sensible que l'approche (c), cette approche est bien plus simple à mettre en œuvre. C'est elle que nous avons donc décidé de mettre en œuvre. Notons que la sensibilité reste néanmoins suffisante pour l'imagerie de nombreuses structures du nanomagnétisme, application que nous souhaitons développer ici.

En fonction de l'application désirée plusieurs approches de magnétométrie à centre NV peuvent être envisagées. Quatre propositions différentes sont par exemple présentées sur la figure 1.13. Elles ont chacune leurs caractéristiques, les rendant intéressantes

pour certaines applications plus que d'autres. Comme nous l'avons déjà évoqué nous chercherons ici à adresser des problématiques de nanomagnétisme. Les critères que nous souhaitons donc privilégier, outre la sensibilité, sont la résolution spatiale et la flexibilité du dispositif expérimental.

- **Configuration (a).** Comme la sensibilité du magnétomètre est d'autant plus grande que le nombre de centres NV considéré est grand, une approche intéressante consiste à utiliser un ensemble de centres NV. Dans cette situation, décrite sur la figure 1.13-(a), la sonde magnétique est constituée par un diamant fortement dopé en centres NV de façon à obtenir la sensibilité maximale. La luminescence de ces centres NV est alors adressée à l'aide d'un microscope optique champ large. Cette technique est alors extrêmement performante pour faire des images très sensibles, sur des zones micrométriques, en une seule acquisition. Elle est ainsi parfaitement adaptée à la réalisation de capteurs ultrasensibles [92–94]. Cependant le volume de détection de la sonde magnétique, est ici, donné par le volume de l'excitation laser, la résolution spatiale du magnétomètre est donc limitée par la diffraction optique. Ainsi cette approche, bien que très sensible, possède une résolution spatiale de plusieurs centaines de nanomètres. Elle n'est donc pas adaptée à l'application que nous souhaitons développer.

L'utilisation d'un centre NV unique permet, par contre, de limiter le volume de détection du champ magnétique. En effet, ce volume est alors donné par l'extension spatiale de la fonction d'onde électronique du centre NV dans son état fondamental, qui est connu pour être de l'ordre de 0,6 nm [95]. Ainsi, la résolution spatiale d'un tel magnétomètre, utilisant un centre NV unique, est potentiellement sub-nanométrique. Une telle résolution n'est disponible dans aucune autre technique de magnétométrie existante. Afin de bénéficier expérimentalement de cette résolution il est nécessaire de coupler le centre NV avec un nanomanipulateur. C'est ce qui est proposé par les configurations (b), (c) et (d) de la figure 1.13. Dans toutes ces approches, la photoluminescence du centre NV unique est adressée à l'aide d'un microscope confocal.

- **Configuration (b).** Une première approche de magnétométrie à centre NV unique, présentée sur la figure 1.13-(b), consiste à utiliser un diamant de haute pureté de façon à obtenir une grande sensibilité, et d'utiliser le nanomanipulateur, typiquement une pointe de microscope à force atomique (AFM), pour positionner un échantillon d'intérêt à proximité d'un centre NV. Si la sensibilité d'un tel système est très avantageuse, la nécessité de positionner l'échantillon magnétique sur une pointe AFM le rend peu flexible. En effet, le système expérimental doit alors être adapté pour chaque nouvel échantillon, sans compter que certains échantillons ne peuvent tout simplement pas être accrochés sur une pointe AFM.

- **Configuration (c).** Afin de gagner en flexibilité, il est intéressant de directement positionner le centre NV sur le nanomanipulateur. Il est alors envisageable de développer une pointe en diamant massif, qui viendra en lieu et place de la pointe AFM (Fig. 1.13-(c)). Ainsi, la pointe peut être fabriquée en diamant de haute pureté, et donc conserver une sensibilité importante. De plus, sur ce type de systèmes expérimentaux l'échantillon peut être aisément changer, comme sur un système AFM standard. Cependant, la fabrication d'une telle pointe en diamant requiert une maîtrise avancée des procédés de nanofabri-

1. Centre coloré NV du diamant comme capteur magnétique de dimension atomique.

cation du diamant. Ces techniques n'étaient pas disponibles lors de l'initiation du projet développé dans le cadre de ce manuscrit. À l'heure actuelle, la mise en œuvre de tels procédés reste extrêmement complexe [70, 74]. Une telle approche de magnétométrie, bien que présentant de nombreux avantages, reste donc difficile à réaliser expérimentalement. Nous nous sommes donc tournés vers une solution plus simple expérimentalement.

• **Configuration (d).** L'approche de magnétométrie à centre NV unique, la plus simple du point de vue expérimental, consiste à fonctionnaliser une pointe AFM avec un nanodiamant contenant un centre NV unique. Cette pointe AFM permet alors de positionner le centre NV à proximité de l'échantillon. Comme nous l'avons discuté précédemment, la sensibilité de détection de champ magnétique des centres NV dans les nanodiamants, bien que plus faible que pour le diamant CVD, reste suffisante pour imager la majorité des structures nanomagnétiques d'intérêt. De plus la mise en place d'un tel système est relativement simple expérimentalement, et extrêmement flexible. Le choix de cette approche devrait donc permettre de développer rapidement un magnétomètre à centre NV, fonctionnel et flexible.

Notons alors, que la distance entre la sonde et l'échantillon est un paramètre important du magnétomètre, puisqu'elle va influencer à la fois sur sa sensibilité, et sur son pouvoir séparateur. En effet, le champ magnétique généré par une assemblée d'objets magnétiques de taille nanométrique, décroît rapidement avec la distance. Ainsi, plus la sonde sera éloignée de l'échantillon, plus les champs détectés seront faibles, et plus il sera difficile d'imager les objets magnétiques à l'échelle unique. Cette distance sonde-échantillon est donc cruciale pour les caractéristiques du magnétomètre développé. Dans le cas d'un centre NV dans un nanodiamant, cette distance est limitée par la taille de la matrice de diamant. Il est donc nécessaire d'utiliser des nanodiamants de petite taille. Le chapitre 2 se focalisera alors sur la création de centres NV dans des nanodiamants de moins de vingt nanomètres.

Notons enfin que s'il est en théorie possible de créer des centres NV uniques dans des nanodiamants CVD, cette création requiert l'ajout d'atomes d'azote. Les taux de conversion des atomes d'azote vers le défaut NV étant de l'ordre de 10%, il sera nécessaire d'introduire 10 atomes d'azote, ce qui correspond dans un nanodiamant de 10 nm à une concentration de 100 ppm. Le gain par rapport à des nanodiamants HPHT, plus facile à se procurer, est donc nul.

1.5 Conclusion : Caractéristique du magnétomètre

Ainsi, nous avons choisi de développer un magnétomètre à centre NV selon le schéma présenté sur la figure 1.14, utilisant un centre NV unique dans un nanodiamant de moins de vingt nanomètres, attaché à l'extrémité de la pointe d'un AFM. Ce système AFM, utilisé comme nanomanipulateur est alors associé à un microscope optique et à une antenne micro-ondes, de façon à réaliser des spectres de résonance de spin du centre NV. Ces spectres, comme nous l'avons souligné dans ce chapitre, permettent de faire une mesure locale de champ magnétique. Les caractéristiques principales d'un tel magnétomètre sont alors :

- un fonctionnement à **température ambiante**,
- une **résolution spatiale sub-nanométrique**, limité par la “taille” atomique de la sonde,
- une sensibilité, en régime d’excitation continue de l’ordre de $10 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ (limité par l’élargissement de puissance), et qui peut être accrue en utilisant une excitation impulsionnelle à environ $1 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$.
- une mesure d’une composante du champ magnétique, qui par l’utilisation de différents centres NV peut se transformer en mesure **vectorielle** (Cf. § 4.3.3),
- une mesure **quantitative**,
- une sonde, constituée d’un spin électronique unique, qui sur des échantillons nanomagnétiques peut être considérée comme **non perturbative**.

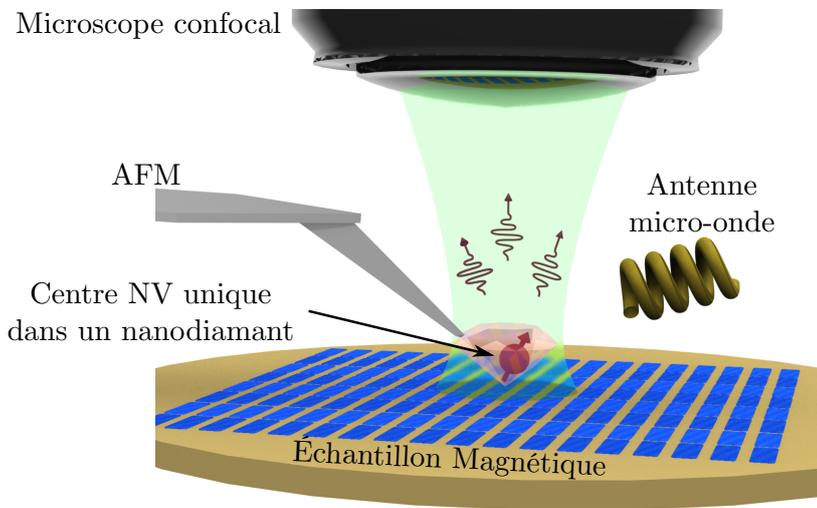


FIGURE 1.14 : Schéma de principe du magnétomètre à balayage, fondé sur la réponse magnétique d’un centre coloré NV. Une nanoparticule de diamant, contenant un centre coloré NV unique, est positionnée à l’extrémité d’une pointe de microscope à force atomique (AFM), laquelle peut être déplacée de façon contrôlée au voisinage d’une structure magnétique à caractériser. Un microscope confocal, est couplé à l’AFM, afin d’exciter optiquement le centre NV positionné au bout de la pointe, et de mesurer son spectre de résonance magnétique, en appliquant une excitation micro-ondes résonante. La cartographie du champ magnétique est alors obtenue, en mesurant le déplacement de la raie de résonance magnétique du centre NV en chaque point de l’échantillon.

Il n’existe aucune autre technique de magnétométrie regroupant toutes ces caractéristiques. Le magnétomètre à centre NV présente alors une nouvelle approche intéressante pour la compréhension des propriétés physiques fondamentales de la matière, en particulier du micro et du nanomagnétisme.

L’enjeu de cette thèse est alors le développement expérimental et la caractérisation d’un tel magnétomètre à centre NV unique, pour des applications d’imagerie de structures nanomagnétiques. Le premier aspect essentiel au développement de ce système, est alors la création de centres NV uniques dans des nanodiamants de petite taille (<20 nm). C’est l’objet du prochain chapitre.

2

Création de centres NV dans les nanodiamants pour la magnétométrie.

Sommaire

2.1	Introduction	41
2.2	Production de centres NV dans les nanodiamants	43
2.2.1	Création de centres NV dans les nanodiamants	43
2.2.2	Dispositif expérimental de caractérisation	45
2.2.3	Efficacité de création des centres NV dans les nanodiamants	50
2.3	État de charge des centres NV dans les nanodiamants	51
2.3.1	Maîtrise des biais d'expériences	51
2.3.2	Influence de la dose d'irradiation	53
2.3.3	Influence de la taille du nanodiamant hôte	53
2.4	Contrôle de l'état de charge des centres NV	55
2.4.1	Influence de l'état de surface sur la structure électronique du diamant : approche statistique	55
2.4.2	Modèle thermodynamique simple	56
2.4.3	Production favorisée de centres NV ⁻ dans les nanodiamants	59
2.4.4	Avantages de l'oxydation des nanodiamants	60
2.5	Propriétés de spins des centres NV dans les nanodiamants	62
2.5.1	Résonance de spin	62
2.5.2	Expérience préliminaire de magnétométrie	64
2.6	Conclusion	66

2.1 Introduction

Le chapitre précédent nous a permis de discuter les avantages que procurent l'utilisation d'un centre NV unique pour des applications de magnétométrie à haute résolution. Nous avons en particulier souligné le potentiel d'un magnétomètre à balayage utilisant la résonance de spin d'un centre NV unique dans un nanodiamant de faible taille placé à l'extrémité d'une pointe de microscope à force atomique (Fig. 1.14). La première étape vers la réalisation expérimentale d'un tel magnétomètre réside dans l'ingénierie de la sonde magnétique. Dans cette perspective, l'objet de ce chapitre est de décrire une méthode expérimentale permettant de créer des centres NV uniques dans des nanodiamants de petites tailles.

Outre la simple création de centres NV uniques, la question de leur état de charge nous apparaîtra naturellement. En effet, les centres NV dans le diamant existent selon deux

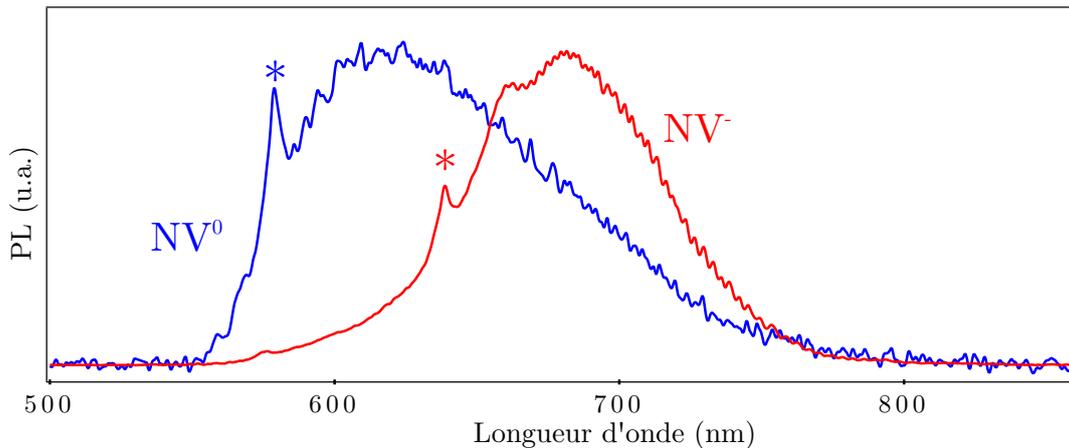


FIGURE 2.1 : Spectres de photoluminescence, d'un centre coloré unique chargé négativement NV^- (en rouge), et d'un centre coloré unique neutre NV^0 (en bleu), sous excitation laser à $\lambda = 532$ nm. Les raies zéro phonon, indiquées par une étoile, se situent aux longueurs d'onde $\lambda = 575$ nm pour la configuration neutre NV^0 et $\lambda = 638$ nm pour la configuration négativement chargée NV^- .

états de charge, à savoir le centre NV^- chargé négativement, et le centre NV^0 neutre [96]. Ces deux configurations électroniques du centre NV diffèrent non seulement par leurs propriétés optiques, avec notamment des spectres de photoluminescence différents comme le met en évidence la figure 2.1, mais aussi par leurs propriétés de spin. En effet, la résonance de spin peut être détectée optiquement uniquement dans le cas du centre NV^- . Le centre NV^0 ne se prête donc pas aux protocoles de mesures de champs magnétiques proposés dans le chapitre 1. Il est donc crucial de créer préférentiellement des centres NV^- pour des applications de magnétométrie à haute résolution. Plusieurs études ont récemment montré que la forme neutre NV^0 est fortement privilégiée proche de la surface du diamant [97]. Ceci conduit à de sévères limitations pour la création de centres NV^- négativement chargés dans des nanodiamants de petite taille. Afin de lever ce verrou, nous chercherons dans ce chapitre à comprendre et à contrôler le processus de conversion de l'état de charge d'un centre NV placé dans un nanodiamant.

Nous commencerons par présenter une méthode de production de centres NV uniques dans des nanoparticules de diamant, fondée sur l'irradiation électronique d'une poudre de diamant fortement dopée en impuretés d'azote (§ 2.2). Nous étudierons par la suite de façon systématique l'état de charge des centres NV ainsi créés en fonction de la dose d'irradiation et de la taille de la nanoparticule de diamant hôte (§ 2.3). Cette étude nous permettra de mettre en évidence que la proportion de centre NV^0 augmente de façon drastique quand la taille du nanodiamant diminue. Après avoir analysé les paramètres importants intervenant dans le processus de conversion de l'état de charge à l'aide d'un modèle thermodynamique simple, nous démontrerons une conversion efficace et sélective des centres NV vers l'état négativement chargé, basée sur la modification de l'état de surface des nanodiamants par oxydation thermique (§ 2.4). Cette procédure nous permettra d'obtenir de façon reproductible des centres NV^- dans des nanodiamants de dix nanomètres, parfaitement adaptés au développement d'un magnétomètre. Nous terminerons

enfin ce chapitre en analysant les propriétés de spins des centres NV⁻ ainsi produits, et nous décrirons des expériences préliminaires de magnéto-métrie (§ 2.5).

2.2 Production de centres NV dans les nanodiamants

2.2.1 Création de centres NV dans les nanodiamants

Afin d'obtenir des nanodiamants luminescents, nous avons utilisé comme matière première des poudres commerciales de diamants, de type SYP, produites par la société VanMoppes. De telles poudres sont issues du broyage de diamants HPHT (Cf. § 1.3.2), et contiennent environ 200 ppm d'azote. Ces poudres sont disponibles avec une taille moyenne variant de 20 nm à plusieurs microns. Nous utiliserons ici essentiellement les poudres SYP 0.05 et SYP 0.010, correspondant respectivement à des nanodiamants de taille moyenne 50 et 100 nm.

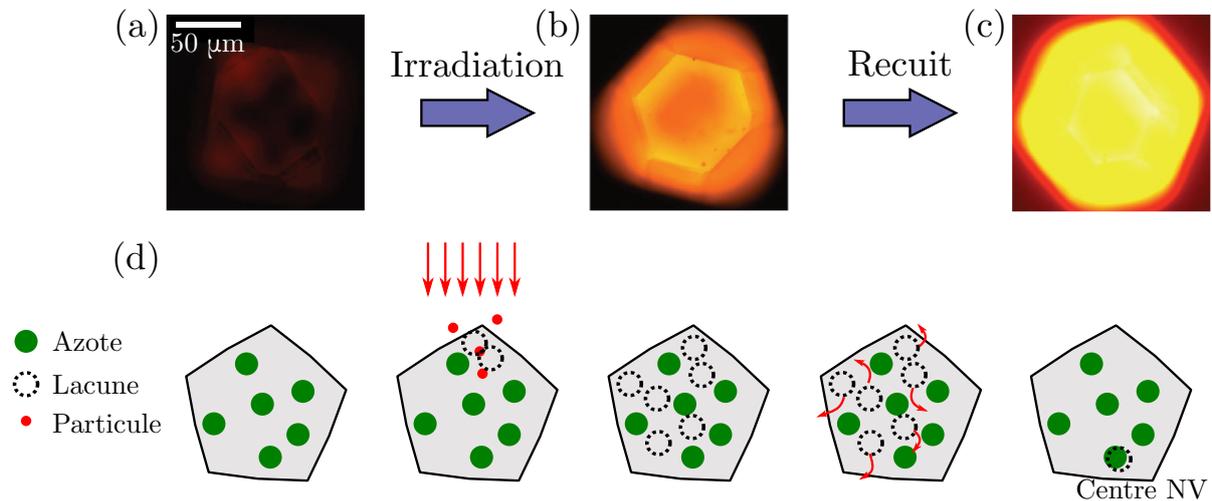


FIGURE 2.2 : *Création de centres NV dans les diamants HPHT fortement dopés en impuretés d'azote. (a), (b), (c) - Évolution de la photoluminescence d'un microcristal de diamant de type HPHT excité dans le vert ($\lambda = 532$ nm), lors des diverses étapes aboutissant à la création de centres colorés NV. Les images (a), (b) et (c) correspondent respectivement à la photoluminescence initiale du microcristal, après irradiation électronique et enfin après le recuit à 800 °C. Bien entendu, les doses d'irradiation utilisées pour la réalisation de ces images sont beaucoup plus fortes que celles utilisées pour créer des centres colorés NV en faible concentration, adaptées à l'étude d'émetteurs individuels par microscopie optique confocale. (d) - Illustration schématique de la création de centres NV dans le diamant, à chaque étape du processus (a), (b), et (c).*

Bien que ces poudres contiennent une grande quantité d'azote, il est très difficile de trouver un nanodiamant luminescent au sein de celles-ci. Afin de convertir efficacement les impuretés d'azote en centres NV, il est alors nécessaire de créer des lacunes électroniques dans la matrice de diamant.

Dans cette perspective, il est possible d'utiliser les techniques d'irradiation usuelles de la physique du solide. En effet, des techniques d'irradiation avec des particules α [48],

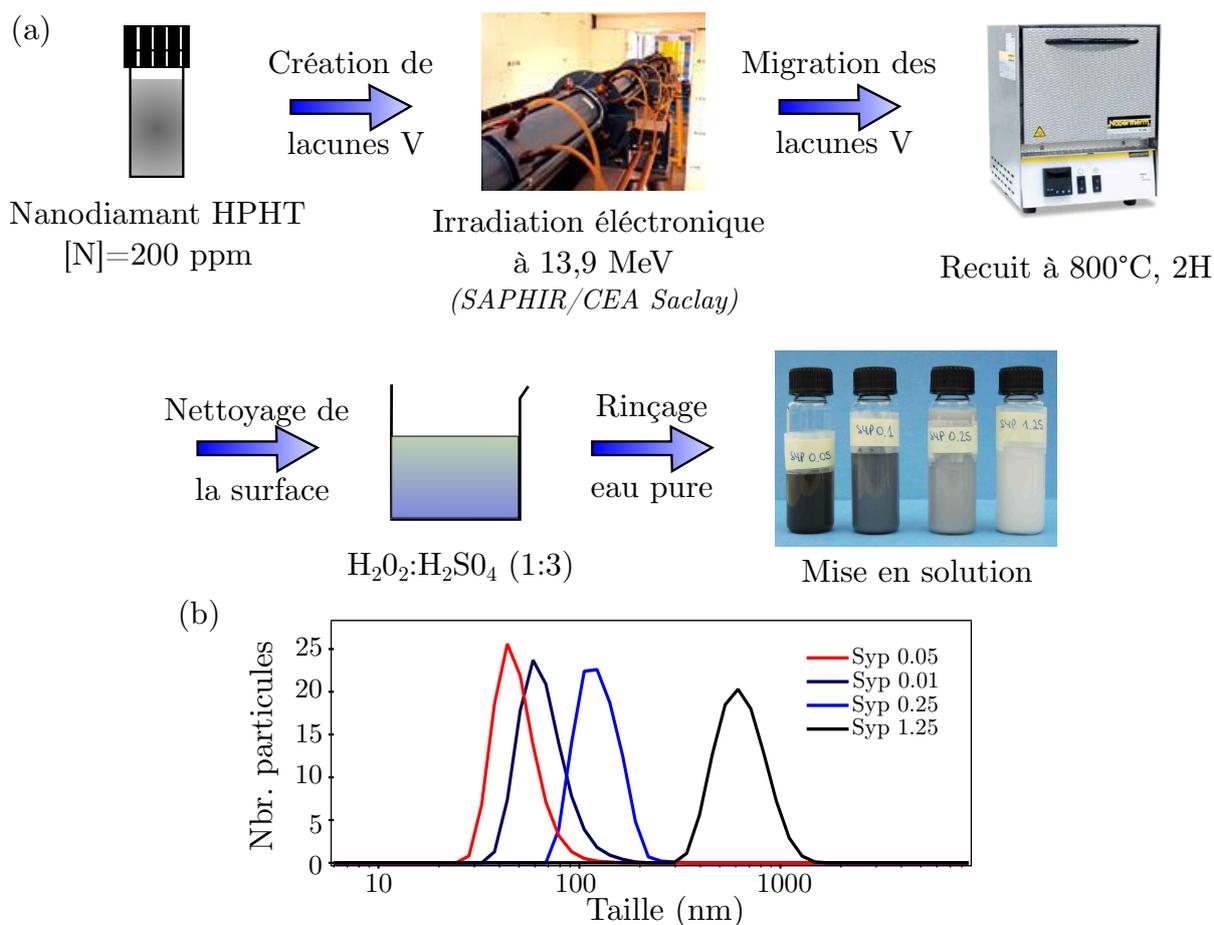


FIGURE 2.3 : (a) - Procédure de création de centres colorés NV dans des nanodiamants riches en azote. La poudre de nanodiamant commerciale, issue du broyage d'un diamant HPHT, est placée dans un pilulier afin d'être irradiée par des électrons à 13,9 MeV. Cette irradiation permet de créer des lacunes dans la matrice de diamant. Lors d'une seconde étape la poudre est recuite à 800 °C pendant deux heures afin de faire migrer les lacunes et ainsi créer des complexes N-V stables et éliminer les lacunes superflues par les bords du diamant. Ces poudres sont ensuite nettoyées dans des solutions acides afin de supprimer le graphite en surface, puis rincées à l'eau avant d'être mises en solution dans l'eau. La couleur des solutions dépend alors de la taille des nanoparticules (ici 50 nm, 100 nm, 250 nm et 1,25 μ m). (b) - Spectres DLS associés aux solutions de nanodiamants après le processus décrit dans (a).

des protons [98], ou encore des électrons [99] ont été précédemment développées dans différents groupes de recherche pour créer des lacunes, et permettent aujourd'hui d'obtenir aisément des centres colorés NV dans le diamant. Les particules α présentent l'intérêt, par rapport aux électrons ou aux protons, de créer une grande quantité de lacunes grâce à leur masse plus importante. Ainsi, un ion He^+ avec une énergie de 40 keV crée en moyenne 40 lacunes alors qu'un proton d'énergie 3 MeV en crée 3 et qu'un électron d'énergie 2 MeV en crée 0,1 [48]. Par contre les électrons ont une profondeur de pénétration plus importante, ce qui permet de faire des irradiations en volume, et ainsi de compenser leur

faible efficacité.

À l'issue de l'irradiation, une étape de recuit permet de faire migrer les lacunes. Elles peuvent alors s'associer à un atome d'azote de façon à créer un complexe $N-V$ stable et luminescent. Les lacunes excédentaires sont quant à elles expulsées sur les bords du diamant lors du recuit. L'efficacité de ce procédé pour la création de centres NV est illustrée sur la figure 2.2, qui décrit l'évolution de la photoluminescence d'un microdiamant excité par un laser vert après chaque étape du processus d'irradiation/recuit.

Cette technique a été appliquée aux nanodiamants selon le procédé développé par Géraldine Dantelle, chargée de recherche dans le groupe de recherche dirigé par Thierry Gacoin au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC, École polytechnique). Pour des raisons de disponibilité des dispositifs d'irradiation, nous avons utilisé une irradiation électronique à 13,9 MeV, fournie par l'accélérateur linéaire SAPHIR du CEA/Saclay. Afin de créer des lacunes, une quantité de 500 mg de poudre de nanodiamant est placée dans un pilulier en verre de façon à pouvoir être irradiée par le faisceau électronique. Après irradiation ces nanodiamants sont recuits à 800 ° C sous vide, pendant deux heures. Enfin, un nettoyage acide à l'aide d'un mélange $H_2O_2 : H_2SO_4$ (1 : 3) pendant 15 minutes, permet de supprimer la couche de graphite qui peut se former autour des nanodiamants au cours des étapes d'irradiation et de recuit [100]. Les nanodiamants sont alors rincés à l'eau, puis mis en solution. L'ajout d'une goutte d'ammoniaque permet de stabiliser la solution pendant plusieurs semaines. Une caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet de vérifier la taille moyenne des nanodiamants, et ainsi de s'assurer qu'il n'y a pas d'agrégation lors de la remise en solution (Fig. 2.2.1-(b)).

Les différentes étapes utilisées, dans le cadre de cette thèse, pour produire des centres NV dans des nanodiamants sont résumées sur la figure 2.3. À l'issue d'une telle procédure, une solution colloïdale de nanodiamants est obtenue. Celle-ci peut être déposée à la tournette sur des lames en silice préalablement nettoyées par un plasma oxygène, qui constitueront nos échantillons d'étude dans la suite de ce chapitre.

La première étape du travail a consisté à caractériser l'efficacité de création des centres NV par irradiation électronique. Nous souhaitons, en effet, isoler les conditions expérimentales compatibles avec la création de centres NV uniques.

2.2.2 Dispositif expérimental de caractérisation

La caractérisation des nanodiamants irradiés nécessite un système expérimental permettant d'obtenir simultanément des informations topographiques (taille, dispersion, agrégation,...), et des informations optiques, avec une sensibilité permettant d'isoler des émetteurs uniques. Nous avons donc utilisé un système combinant un microscope à force atomique et un microscope optique confocal comme schématisé sur la figure 2.4-(a).

Microscope à force atomique

Développé dans les années 80 par des chercheurs d'IBM à Zurich, le microscope à force atomique (AFM) permet d'imager des nanoparticules avec une résolution spatiale nanométrique [101]. Cette technique a connu depuis un développement rapide et, aujourd'hui, des microscopes AFM extrêmement performants sont disponibles commercialement. Le dispositif utilisé ici, qui reprend celui développé aux cours des thèses précédentes, por-

tant sur l'étude de nanocristaux non-linéaires [102,103], est basé sur un microscope AFM commercialisé par la société Asylum Research (MFP3D standalone). Nous utilisons des pointes en silicium (AC160TS, Olympus), adaptées à l'imagerie en mode de contact intermittent, ou "tapping" en anglais. L'oscillation de la pointe, excitée à sa fréquence de résonance $f \approx 300$ kHz, est détectée optiquement en enregistrant la réflexion d'un faisceau laser sur le levier de la pointe à l'aide d'une diode quatre cadrans. Une boucle de rétroaction sur l'amplitude de cette oscillation permet d'imager la topographie de l'échantillon avec une résolution spatiale nanométrique.

Ce dispositif nous permet d'enregistrer une image topographique des nanodiamants déposés sur un substrat, et d'obtenir ainsi des informations sur leurs tailles et leurs dispersions.

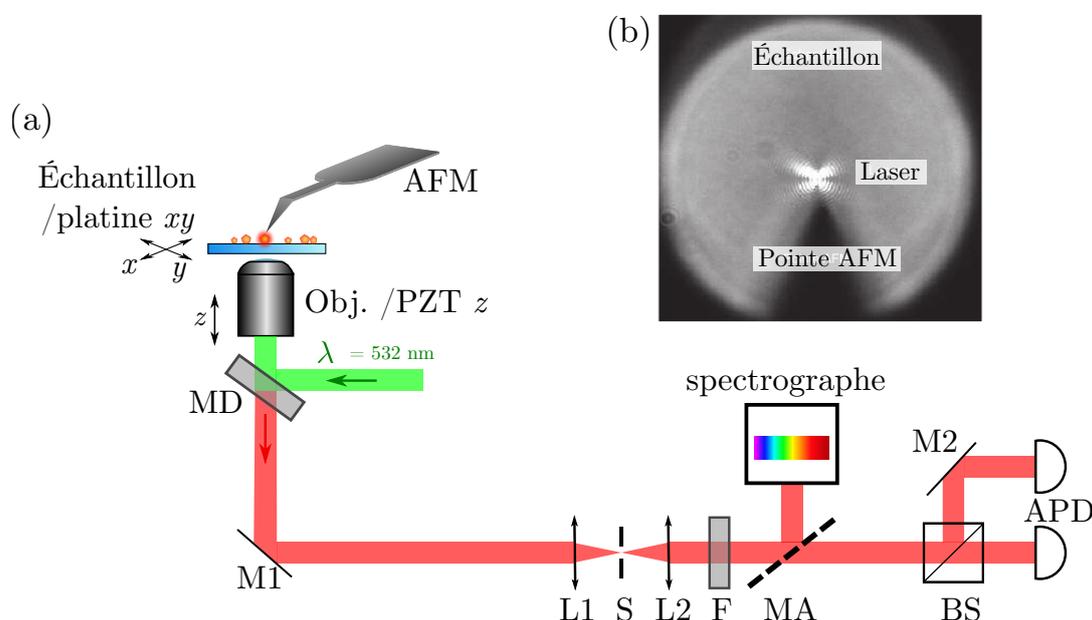


FIGURE 2.4 : (a) - Montage expérimental couplant un AFM et un microscope optique confocal. Ce système permet d'imager simultanément la topographie de l'échantillon et sa photoluminescence. Les nanodiamants sont excités par un laser vert à travers un objectif à immersion (Obj.). Le signal de photoluminescence est collecté à travers ce même objectif, puis est séparé de la pompe par un miroir dichroïque (MD). Il passe ensuite à travers le sténopé de $50 \mu\text{m}$ (S) du système confocal, puis est filtré par un filtre passe haut à 580 nm (F). Un miroir amovible (MA) permet de diriger le signal, au choix vers un spectrographe ou vers des photodiodes à avalanches fonctionnant en régime de comptage de photons (APD). L1 et L2 sont deux lentilles de focale -100 mm , M1 et M2 sont deux miroirs d'argent, BS un cube séparateur 50/50. Les images sont réalisées à l'aide d'une platine piézoélectrique xy sur laquelle est disposé l'échantillon de nanodiamant. L'objectif est positionné sur un transducteur piézoélectrique (z) permettant d'ajuster la mise au point. (b) - Image en lumière blanche de la pointe AFM. La diffraction du faisceau laser d'excitation par l'extrémité de la pointe indique que les deux systèmes de microscopie sont alignés.

Microscope confocal

Afin d'obtenir simultanément une information sur la luminescence des nanodiamants, le système AFM est combiné à un microscope optique confocal. Un laser YAG doublé en fréquence à la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm (SpectraPhysics Excelsior) est focalisé sur l'échantillon de nanodiamants à travers un objectif de microscope à immersion de grande ouverture numérique (Olympus, NA=1.4, x60). Cet objectif est placé sur une platine piézoélectrique z afin d'ajuster la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon. La photoluminescence émise par les centres NV est collectée à travers le même objectif de microscope, séparée de la pompe grâce à un filtre dichroïque, puis focalisée à travers un sténopé de 50 μm de diamètre assurant la confocalité du dispositif de microscopie. Cette configuration permet de sélectionner la lumière provenant sélectivement d'un volume de l'échantillon de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$, réduisant ainsi la lumière parasite due à l'émission de lumière de toute la zone du substrat illuminée par le faisceau d'excitation [104]. Enfin, le signal de photoluminescence est dirigé, soit vers des photodiodes à avalanches fonctionnant en régime de comptage de photons disposées selon un interféromètre de Hanbury-Brown et Twiss, soit vers un spectrographe.

L'échantillon est alors placé entre l'AFM et l'objectif du microscope confocal (Fig. 2.4-(a)) sur une platine piézoélectrique xy dont l'extension spatiale permet d'imager une zone de 80 μm de large.

Afin d'obtenir des images AFM et optique simultanément, il est important d'aligner précisément la pointe AFM avec le faisceau d'excitation laser. Pour effectuer cet alignement, le levier de l'AFM est éclairé par de la lumière blanche. Des vis micrométriques permettent alors de déplacer la pointe AFM par rapport au système optique. Lorsque les deux systèmes sont alignés, l'image en lumière blanche indique la diffraction du faisceau laser vert d'excitation par la pointe AFM (Fig. 2.4-(b)). Cette procédure simple permet d'obtenir un alignement des systèmes AFM et optique avec une précision de quelques centaines de nanomètres.

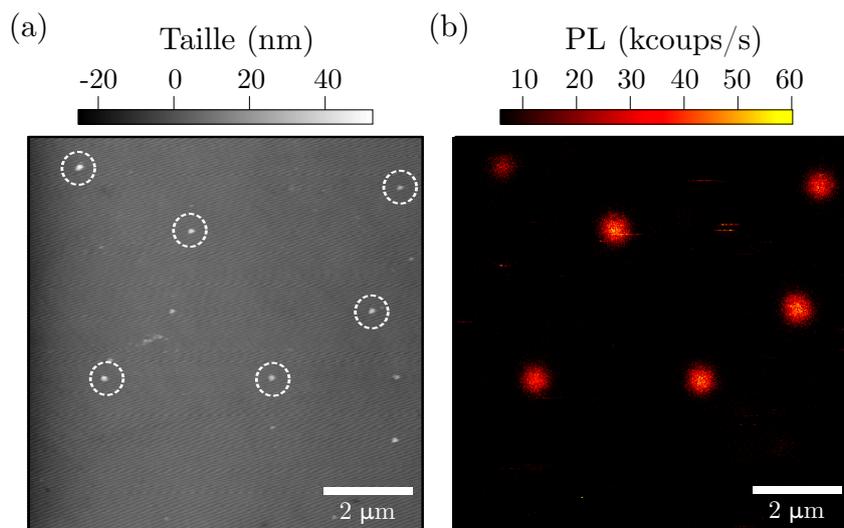


FIGURE 2.5 : Images AFM (a) et optique (b) d'un échantillon de nanodiamants contenant des centres NV.

Une fois cet alignement réalisé, le dispositif expérimental permet d'obtenir simultanément des images topographique et optique, associées à la même zone de l'échantillon, comme le souligne la figure 2.5.

Interféromètre de Hanbury-Brown et Twiss

Afin de vérifier que nous adressons un émetteur individuel et que l'émission de lumière se fait donc dans un régime quantique photon par photon, nous utilisons une mesure de la fonction de corrélation en intensité $g^{(2)}(\tau)$ définie par

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

où $I(t)$ est l'intensité de photoluminescence. Les mesures de corrélation de photons sont réalisées à l'aide d'un montage de type Hanbury-Brown et Twiss (HBT), décrit sur la figure 2.6-(a). Deux détecteurs D_1 et D_2 fonctionnant en régime de comptage de photons sont positionnés de part et d'autre d'une lame séparatrice 50/50, sur laquelle est envoyée la lumière détectée par le microscope confocal. Si l'émetteur est effectivement un objet quantique individuel, il ne peut émettre qu'un seul photon à la fois. Ainsi, en enregistrant l'histogramme des intervalles de temps entre deux détections successives sur le détecteur D_1 puis sur le détecteur D_2 , on attend un trou dans la distribution au retard nul, traduisant le fait que deux photons uniques émis l'un à la suite de l'autre sont au moins séparés temporellement par une durée de l'ordre de la durée de vie de l'état excité de l'émetteur. Il s'agit là du phénomène d'anticorrélation qui constitue la signature de l'émission de lumière photon par photon.

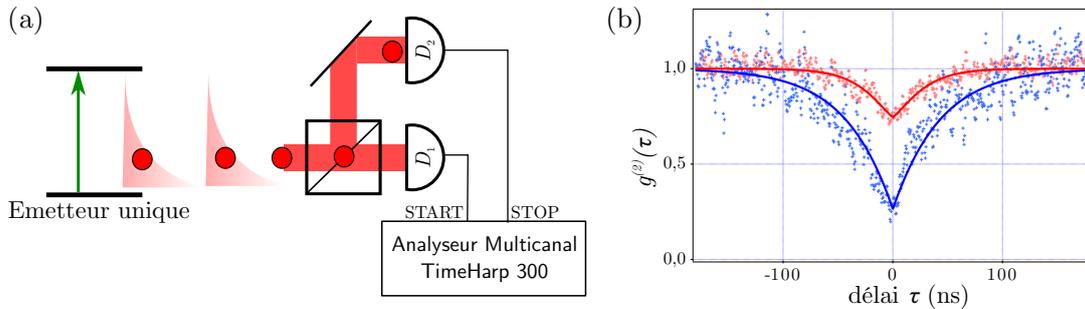


FIGURE 2.6 : Principe de l'interféromètre de Hanbury-Brown et Twiss. (a) - Le signal de photoluminescence est séparé selon deux voies. Deux photodiodes à avalanches en régime de comptage de photons (APD), reliées à un analyseur multicanal permettent d'enregistrer les corrélations temporelles entre les photons incidents. (b) - Fonction de corrélation $g^{(2)}(\tau)$ pour un émetteur unique (bleu) et trois émetteurs (rouge).

L'histogramme des retards entre détections successives sur les voies de sortie du montage HBT est obtenu à l'aide d'un convertisseur temps amplitude (CTA) fonctionnant en régime Start-Stop. La détection d'un photon par le détecteur D_1 (Start) déclenche une rampe de tension qui est stoppée lorsque le détecteur D_2 détecte à son tour un photon (Stop). Le CTA délivre alors une tension dont la valeur est proportionnelle à l'intervalle

de temps entre ces deux événements de détection. Le programme d'acquisition de l'expérience récupère les tensions délivrées par le CTA et construit en temps réel l'histogramme recherché. Nous utilisons ici un système d'acquisition commercial tout intégré (Time-Harp300, Picoquant). Sous certaines conditions de validité [105], l'histogramme mesuré est directement relié, via une normalisation adéquate [106], à la fonction de corrélation en intensité $g^{(2)}(\tau)$. Notons que le montage à deux détecteurs permet de s'affranchir du temps mort des photodiodes à avalanches, de l'ordre de 40 ns. La résolution temporelle du montage de corrélation de photons est ainsi limitée par la gigue des détecteurs, qui est de l'ordre de 700 ps pour les photodiodes à avalanches que nous utilisons.

Une étude plus approfondie de la fonction de corrélation en intensité $g^{(2)}(t)$ permet de montrer que pour N émetteurs [107] :

$$g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{N} .$$

Cette propriété s'avère particulièrement intéressante pour quantifier le nombre de centres NV contenus dans un nanodiamant. Ainsi la figure 2.6-(b) montre les fonctions de corrélation en intensité associées à l'émission de centres NV dans deux nanodiamants différents, présentant toutes deux des effets d'anticorrélation au retard nul. Dans le cas de la courbe bleue nous mesurons $g^{(2)}(0) \approx 0,28$ et pour la courbe rouge $g^{(2)}(0) \approx 0,78$. Ces courbes correspondent à l'émission associée à un centre NV unique, et à un ensemble de trois centres. La présence de bruit de fond explique que les valeurs de la fonction de corrélation au temps nul diffèrent des valeurs 0 et $2/3$ attendues théoriquement. Notons qu'en pratique, il est possible de tenir compte du bruit de fond afin de corriger les données expérimentales [108]. Plus généralement, un émetteur pour lequel $g^{(2)}(0) < 0,5$ est considéré comme unique.

Ainsi l'utilisation de l'interféromètre de Hanbury-Brown et Twiss nous permet de quantifier le nombre de centres NV contenus dans un nanodiamant donné.

Spectrographe

Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre que le centre NV existe sous deux états de charge, NV^- négativement chargé, et NV^0 neutre. Afin de distinguer ces deux états de charge, nous mesurerons simplement leur spectre de luminescence, qui comme nous l'avons déjà souligné sont différents (Fig. 2.1).

Nous avons donc installé à la sortie du microscope confocal un spectrographe. Expérimentalement, la luminescence issue du centre NV étudié est collectée par le microscope confocal décrit précédemment, puis dirigée vers un réseau (600 traits/mm) couplé à une caméra CCD (ANDOR) refroidie à -65°C par effet Pelletier. La sensibilité d'un tel spectrographe permet d'acquérir en quelques minutes seulement le spectre de photoluminescence associé à un centre NV unique.

Ainsi, le dispositif expérimental permet de déterminer pour un nanodiamant donné, ses propriétés topographiques, en particulier sa taille, mais aussi ses propriétés optiques qui nous permettront de déterminer le nombre de centres NV qu'il contient ainsi que leurs états de charge.

2.2.3 Efficacité de création des centres NV dans les nanodiamants

Pour déterminer l'efficacité de création des centres NV, des poudres de nanodiamants commerciales de 50 nm de taille moyenne (SYP 0.05, Van Moppes) sont irradiées puis traitées selon le procédé décrit dans le paragraphe 2.2 (fig. 2.3). Étant donné que la fluence de l'irradiation est imposée par l'accélérateur, la dose d'irradiation a été modifiée en changeant le temps d'irradiation entre 2 et 60 minutes.

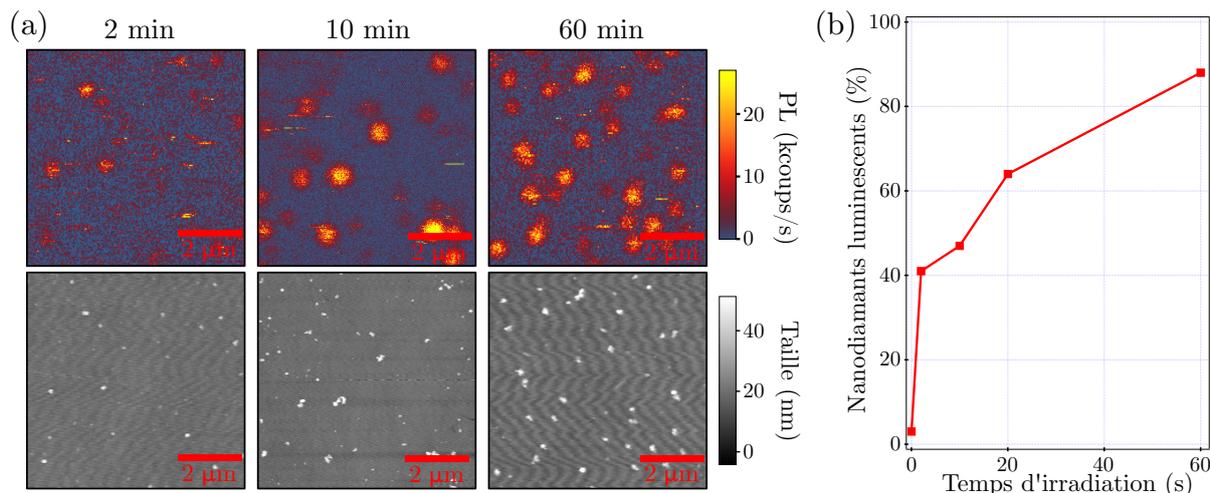


FIGURE 2.7 : (a) - Images optiques et topographiques d'une même zone, pour des échantillons de nanodiamants irradiés pendant 2, 10 et 60 minutes. (b) - Proportion de nanodiamants luminescents en fonction de la durée d'irradiation.

Les différents échantillons irradiés sont caractérisés en utilisant le dispositif expérimental décrit précédemment (Fig 2.4). La mise en relation des images optique et topographique (figure 2.7-(a)) permet de déterminer la proportion de nanodiamants luminescents. Cette proportion est représentée sur la figure 2.7-(b), en fonction de la durée d'irradiation électronique. Dès les premières minutes d'irradiation un nombre important de centres colorés NV est créé et plus de 40% des nanodiamants sont luminescents. Une irradiation de plusieurs heures permet quant à elle d'obtenir des nanodiamants luminescents à 90%. Cette expérience illustre l'efficacité de création de centres NV par irradiation électronique à 13,9 MeV.

Cependant, obtenir des nanodiamants luminescents n'est pas l'unique préoccupation pour les applications de magnétométrie à haute résolution. En effet, il faut également qu'ils ne contiennent qu'un seul émetteur. Afin de déterminer le nombre de centres NV par nanodiamants nous utilisons l'interféromètre de Hanbury-Brown et Twiss décrit dans le paragraphe 2.2.2. Nous avons alors observé qu'en deçà d'une quinzaine de minutes d'irradiation, il y a en moyenne moins de deux centres NV par nanodiamants luminescents, alors que pour des doses d'irradiation plus importantes il est possible d'obtenir jusqu'à une dizaine de centres NV.

Notons que ces deux régimes peuvent s'avérer intéressants puisque si dans le cadre de cette thèse nous souhaitons uniquement utiliser des centres uniques, pour des appli-

cations en biologie, l'enjeu réside dans l'obtention de petites particules très brillantes, qui pourront facilement être intégrées dans des tissus biologiques. Il est donc nécessaire qu'elles contiennent un grand nombre de centres NV. Notons cependant qu'il y a une limite au nombre de centres NV que peut contenir un nanodiamant. Cette limite est fixée à la fois par le nombre d'atomes d'azote, par le taux de conversion de l'azote vers le centre NV, ainsi que par la stabilité limitée des centres NV proche de la surface du nanodiamant [109]. Des études menées par l'équipe de H.-C. Chang à Taiwan ont mis en évidence, que des diamants de dix nanomètres, qui contiennent en moyenne dix atomes d'azote, ne peuvent contenir plus d'un centre NV.

Les premières caractérisations des nanodiamants irradiés ont permis de confirmer que le nombre de centres NV moyen par nanodiamants dépend fortement, non seulement de la dose d'irradiation, mais aussi comme nous pouvions nous y attendre de la taille des nanodiamants. Ainsi nous avons montré que pour des nanodiamants d'une vingtaine de nanomètres (taille moyenne 23 nm) il est possible par une irradiation électronique de quinze minutes de créer préférentiellement des centres NV uniques. En effet, une étude statistique sur de tels échantillons a permis de montrer que 5 à 10% des nanodiamants sont luminescents, et que parmi ces nanodiamants luminescents 70% contiennent des centres NV uniques.

Un tel échantillon est parfaitement adapté aux applications de magnétométrie, puisque il est très facile de trouver un centre NV unique dans un nanodiamant de moins de vingt nanomètres. C'est donc ces conditions d'irradiation qui ont été choisies par la suite.

2.3 État de charge des centres NV dans les nanodiamants

L'étude de l'état de charge des centres NV dans les nanodiamants présentés précédemment a révélé une proportion élevée de la forme neutre NV^0 , qui ne permet pas de mettre en œuvre les protocoles de magnétométrie à haute résolution. Afin de comprendre cette observation nous avons mené une étude systématique de l'état de charge des centres NV en fonction de la dose d'irradiation électronique et de la taille du nanodiamant hôte.

2.3.1 Maîtrise des biais d'expériences

Avant de pouvoir mener une étude complète de l'état de charge des centres NV, il est important de prendre la mesure des biais d'expériences qui peuvent venir compliquer notre analyse.

En effet, si un nanodiamant contient plusieurs émetteurs, son spectre de luminescence est alors la somme des contributions de chaque émetteur. Il est alors possible d'estimer le rapport entre le nombre de centres NV^0 et le nombre de centres NV^- en comparant le spectre obtenu avec les spectres associés à des centres uniques NV^0 et NV^- (fig. 2.1). Si cette méthode est assez efficace pour un ensemble de centres NV [110], elle devient plus incertaine pour un petit nombre d'émetteurs, en particulier dans des nanodiamants. En effet, la luminescence d'un centre NV dépend de son orientation [72, 111], mais aussi fortement de son environnement local et de sa position dans le diamant [77]. Rien n'assure donc que deux centres NV aient la même contribution à la photoluminescence. Cet effet,

qui est moyenné pour des ensembles, pourrait, ici, devenir important. Il est donc préférable de ne travailler qu'avec des centres NV uniques.

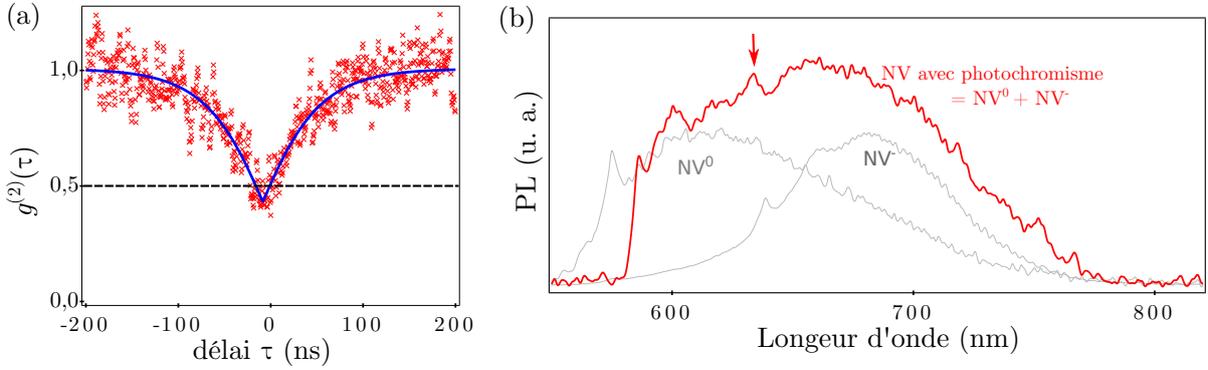


FIGURE 2.8 : Photochromisme d'un centre NV unique sous excitation laser au-dessus de la saturation ($P \approx 1$ mW). (a) - Fonction de corrélation $g^{(2)}(\tau)$ du centre NV. L'ajustement des données permet d'estimer $g^{(2)}(0) \approx 0,4$ mettant en évidence l'unicité du centre. Cette valeur élevée de $g^{(2)}(0)$ s'explique par le bruit important dû à la forte puissance laser utilisée. (b) - Spectre du centre NV unique présentant une composante NV^- et une NV^0 . Les courbes grisées présentent, pour comparaison, les spectres attendus dans le cas d'un centre unique NV^0 et d'un centre unique NV^- . Le spectre est coupé en dessous de 580 nm à cause du filtre spectral utilisé pour ne sélectionner que la luminescence des centres NV.

Cette précaution n'est cependant pas suffisante. En effet, l'état de charge d'un centre NV unique peut évoluer au cours du temps. Ce phénomène de photochromisme est observé lorsque les puissances d'excitation laser mises en jeu sont importantes [51, 72, 112]. Ainsi un centre NV peut évoluer de l'état NV^0 vers NV^- et réciproquement avec des temps de relaxation compris entre quelques nanosecondes et plusieurs heures [51, 72]. Notons que ce phénomène de photochromisme reste largement incompris et suscite de nombreuses études [52, 113].

Pour certains de nos nanodiamants nous avons observé, avec une excitation laser au-delà de la saturation, des effets de photochromisme¹. Un exemple est présenté sur le spectre de la figure 2.8-(b), qui présente à la fois une composante NV^0 et une composante NV^- , alors que l'étude de sa fonction de corrélation en intensité (fig. 2.8-(a)) met en évidence son unicité ($g^{(2)}(0) < 0,5$). L'utilisation de puissance laser plus faible, inférieure à la saturation, permet de s'affranchir de ces effets de photochromisme.

Les études sur l'état de charge des centres NV seront donc menées sur des centres uniques avec des puissances laser inférieures à la puissance de saturation du centre NV, comprises entre 200 et 300 μ W, afin de minimiser au maximum les biais de mesures.

1. Pour notre dispositif expérimental, la puissance de saturation du centre NV est de l'ordre de 1 mW.

2.3.2 Influence de la dose d'irradiation

L'équipe de S. Praver à Melbourne a mis en évidence que les conditions d'irradiation peuvent influencer le rapport NV^-/NV^0 [50, 99]. Afin d'estimer les paramètres déterminant l'état de charge des centres NV dans nos nanodiamants, nous avons donc commencé par étudier l'influence de la dose d'irradiation électronique.

Nous avons ainsi étudié l'état de charge des centres NV dans les poudres de nanodiamants utilisées précédemment, avec des temps d'irradiations variables. Nous nous intéressons en particulier à la proportion de centres NV^- définie comme :

$$P_{NV^-} = \frac{[NV^-]}{[NV^-] + [NV^0]} . \quad (2.1)$$

Les résultats sont présentés dans le tableau 2.1.

Durée d'irradiation (en min.)	Nombre de nds luminescents	Nombre de centres NV^0	Nombre de centres NV^-	P_{NV^-}
2	27	12	15	56 %
10	30	21	9	30 %
20	27	17	10	37%
60	31	16	15	49%

TABLE 2.1 : Proportion de centres NV^- , P_{NV^-} , dans des nanodiamants (nds) après le processus décrit dans le paragraphe 2.2.1 en fonction de la durée d'irradiation.

Nous n'avons pas observé de corrélation claire entre la durée d'irradiation et la proportion de centres NV^- observée. Pour chaque dose d'irradiation une forte quantité de centres NV^0 est, en effet, clairement mise en évidence.

Étant donné que nous utilisons une irradiation électronique, qui crée près de 400 fois moins de dommages que les particules α utilisées par S. Praver [99], il n'est pas surprenant que nous soyons dans une situation où l'irradiation n'a pas d'effet significatif sur l'état de charge des centres NV.

Nous pouvons donc écarter le fait que la proportion élevée de centres NV^0 neutres observée dans nos nanodiamants soit liée aux conditions d'irradiation.

2.3.3 Influence de la taille du nanodiamant hôte

Des expériences de C. Santori aux HP Labs ont mis en évidence que proche de la surface d'un diamant massif, la forme neutre du centre NV est favorisée [97]. Il est ainsi probable que cet effet soit important dans les nanodiamants, où la surface joue un rôle prépondérant. Nous avons donc étudié l'effet de la taille du nanodiamant hôte sur l'état de charge du centre NV.

Afin de mener à bien cette étude, des poudres de nanodiamants de taille moyenne initiale 50 (SYP 0.05) et 100 nm (SYP 0.1), ont été irradiées en suivant le processus décrit au paragraphe 2.2. Les tailles moyennes des nanodiamants dans ces échantillons, mesurées par DLS à l'issue du processus d'irradiation, sont respectivement 45 nm et 65 nm. Notons que la large dispersion en taille de ces deux échantillons, nous a permis

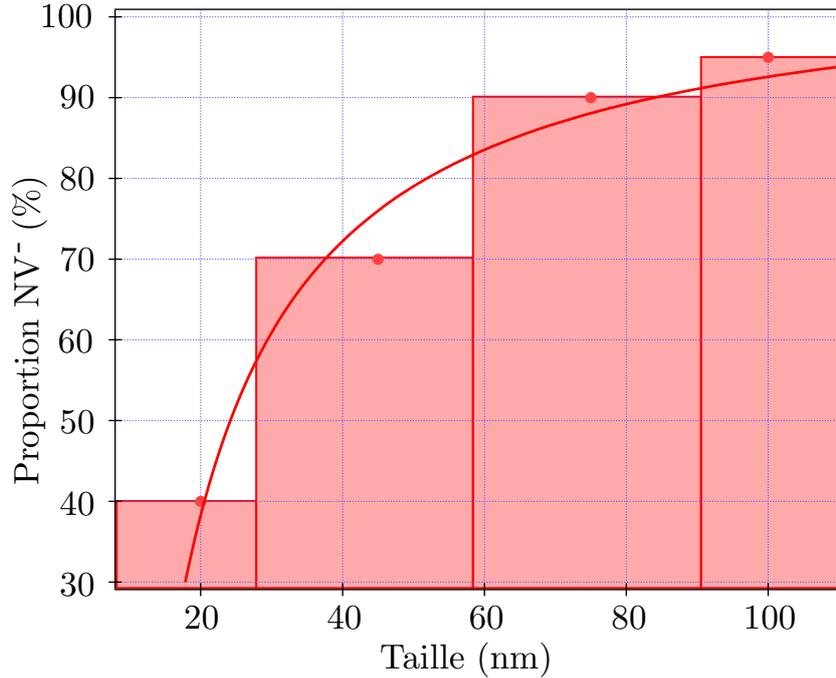


FIGURE 2.9 : Proportion de centres NV chargés négativement en fonction de la taille du nanodiamant hôte. Statistique réalisée pour un ensemble de 146 centres NV uniques. La ligne solide correspond à un ajustement des données expérimentales par le modèle présenté dans la section 2.4.2.

d'étudier des centres NV uniques dans des nanodiamants de tailles comprises entre 10 et 100 nm. Pour chaque nanodiamant luminescent, la fonction de corrélation est mesurée à l'aide de l'interféromètre de Hanbury-Brown et Twiss (§ 2.2.2). De cette façon nous pouvons isoler les nanodiamants contenant un centre unique.

Pour chacun de ces nanodiamants nous mesurons sa taille, ainsi que l'état de charge du centre NV unique associé, en mesurant son spectre de photoluminescence. Ainsi, nous avons pu, pour un ensemble de 146 centres NV uniques, associer l'état de charge du centre NV à la taille du diamant hôte. Cette étude permet de constituer l'histogramme de la proportion de centres de type NV⁻, définie par l'équation (2.1), en fonction de la taille du nanodiamant hôte P_{NV^-} . Les résultats de cette expérience sont décrits par la figure 2.9.

Il apparaît alors clairement que la taille du nanodiamant influence fortement l'état de charge du centre NV. On retrouve bien le comportement attendu pour les grandes tailles, équivalent au diamant massif, avec uniquement des centres chargés négativement. Cependant, lorsque la taille diminue, le nombre de centres neutres NV⁰ augmente fortement. Il semble même que pour des petites tailles de nanodiamants, inférieures à une quinzaine de nanomètres, il soit impossible de trouver des centres NV⁻.

Afin d'expliquer ce phénomène, nous proposons de développer un modèle thermodynamique simple permettant d'isoler les paramètres importants intervenant dans le processus de conversion de l'état de charge du centre NV. À l'aide des indices fournis par ce modèle nous développerons alors une méthode efficace permettant de convertir les centres NV

vers l'état négativement chargé.

2.4 Contrôle de l'état de charge des centres NV

2.4.1 Influence de l'état de surface sur la structure électronique du diamant : approche statistique

Afin de comprendre les phénomènes influençant l'état de charge des centres NV dans le diamant il est possible d'entreprendre une approche statistique, tenant compte de l'énergie relative de toutes les espèces présentes, et de la structure de bande du diamant.

Le diamant est un semi-conducteur à large gap ($E_g = 5,5$ eV), dans lequel les impuretés jouent le rôle de "dopants". Ainsi la présence d'impuretés d'azote (donneur électronique) est équivalente à un dopage "N", alors que la présence de pièges électroniques correspond à un dopage "P". La proportion relative de ces différentes impuretés affecte la position du niveau de Fermi, noté E_F . Nous noterons dans la suite E_c et E_v les énergies associées respectivement à la bande de conduction et à la bande de valence du diamant (Fig. 2.10).

Nous nous intéressons ici à la stabilité du centre NV^- dans un tel système. L'énergie E_{NV} associée au niveau fondamental de ce défaut est située 2,58 eV en dessous de la bande de conduction [114]. Ainsi la stabilité du centre NV^- est déterminée par la position de son énergie E_{NV} par rapport à l'énergie de Fermi E_F . En effet, si $E_F > E_{NV}$ l'état électronique associé au centre NV^- peut être peuplé, et le centre NV^- est l'état de charge stable. Au contraire si $E_F < E_{NV}$, le centre NV^- est thermodynamiquement défavorisé, conduisant à l'état de charge NV^0 . Proche d'une interface diamant-air la position du niveau de Fermi dépend fortement de l'état de la surface du diamant, comme indiqué sur la figure 2.10. Si la surface du diamant est oxydée, il n'existe pas de piège électronique en surface, et le niveau de Fermi est situé au-dessus de E_{NV} [110, 115]. L'état de charge NV^- est alors largement favorisé (Fig 2.10-(a)).

Pour une surface hydrogénée, les atomes de carbone en surface sont sous une forme hybridée sp^2 (graphite), et se comportent comme un ensemble de pièges électroniques [115]. Cette couche de graphite est alors équivalente à une zone du diamant fortement dopée P. Étant donné que le diamant est dopé N en volume du fait de la concentration importante en impuretés d'azote ($[N] \approx 200$ ppm), l'interface diamant-air se comporte alors comme une jonction "PN". Une zone de déplétion entre les deux zones de dopage est donc attendue, menant à une courbure des bandes d'énergie (Fig. 2.10-(b)) [116].

Dans cette zone de déplétion, située proche de la surface, il existe une région telle que $E_F < E_{NV}$, et pour laquelle l'état de charge NV^- est donc défavorisé. Ceci explique l'observation privilégiée de centres NV^0 proche de la surface du diamant. Un modèle simple de zone de déplétion, met en évidence que les atomes d'azote sont ionisés sur une distance caractéristique de l'ordre de $x_n \approx 7$ nm pour une concentration en azote de 200 ppm [97]. Ce modèle indique, que l'existence de centres NV^- dans des nanodiamants de diamètre a inférieur à $2x_n \approx 14$ nm n'est pas favorisé. Ce résultat, indiquant une taille seuil pour les particules de nanodiamants pour l'existence de centres NV^- , va dans le sens des observations expérimentales décrites par la figure 2.9.

Le modèle précédent peut être développé de façon plus rigoureuse. Dans cette pers-

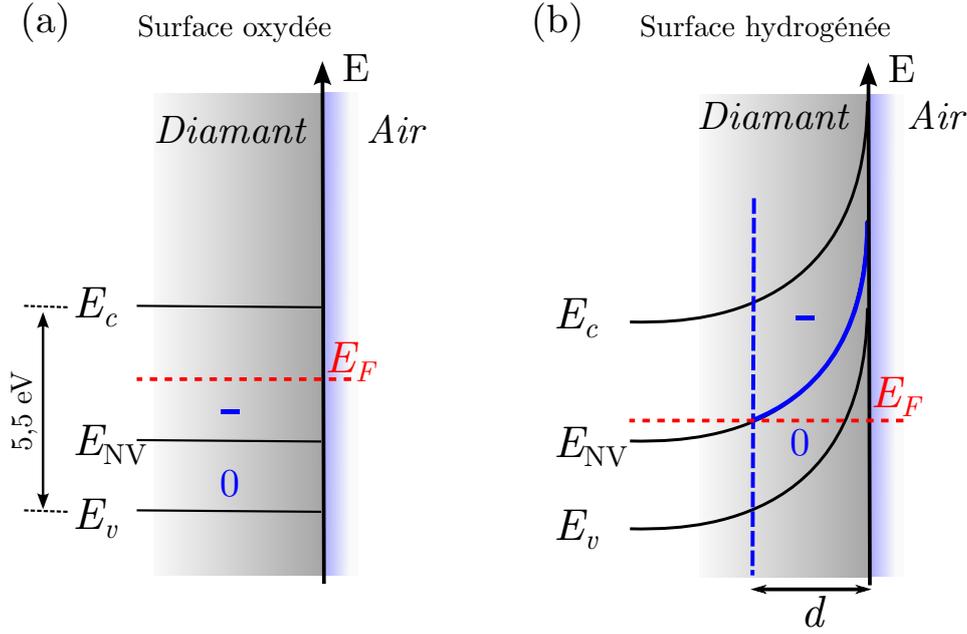


FIGURE 2.10 : Structure de bande pour une surface de diamant oxydé (a) et hydrogénée (b). Les notations sont définies dans le texte principal.

pective le groupe de J. Garrido à l'université de Munich a mené des études numériques approfondies de la structure de bande dans un diamant massif, afin de déterminer le domaine de stabilité des centres NV^- [110, 117]. Cependant ces calculs nécessitent de nombreuses hypothèses et approximations. En particulier, les concentrations des différentes espèces présentes, ainsi que la position de leur état d'énergie sont souvent difficiles à estimer [97, 110]. De plus un modèle quantitatif nécessiterait de prendre en compte d'autres effets telle que la probabilité d'existence d'un centre NV proche de la surface du diamant [109], ainsi que l'effet du laser d'excitation [97]. Une telle approche semble donc extrêmement complexe à mettre en œuvre.

Afin d'obtenir des résultats quantitatifs, directement comparables avec nos résultats expérimentaux, nous avons donc choisi une approche plus simple. Notre modèle reprend l'importance de la compétition entre les donneurs et les accepteurs, mais avec une approche thermodynamique permettant de considérer un équilibre global sans chercher à connaître précisément les phénomènes physiques se déroulant sur une échelle locale.

2.4.2 Modèle thermodynamique simple

Afin d'obtenir un modèle simple des processus de conversion de l'état de charge des centres colorés NV dans les nanodiamants, il est nécessaire de revenir aux étapes menant à la création de ces défauts. Il est communément admis que lors d'une première étape la combinaison d'un atome d'azote avec une lacune conduit à la création d'un centre NV^0 neutre selon la réaction [118]



La conversion du centre NV dans son état négativement chargé nécessite l'apport d'un

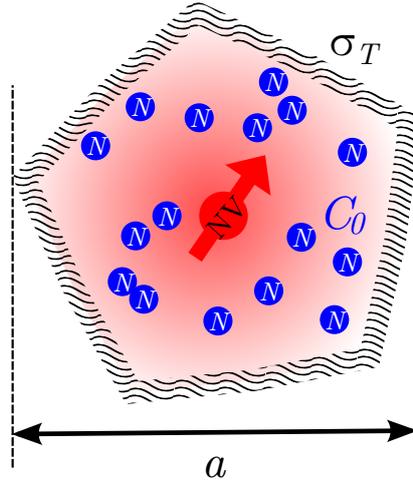


FIGURE 2.11 : Modèle de nanodiamant contenant un centre NV unique. Ce schéma indique les impuretés azote (N) avec une concentration volumique C_0 , et les pièges électroniques en surface, de densité surfacique σ_T .

électron supplémentaire [119,120]. Dans des nanodiamants issus du broyage d'échantillons HPHT, les donneurs électroniques majoritaires sont les impuretés d'azote ($[N]$ de l'ordre de 200 ppm). La conversion de l'état de charge est alors régie par la réaction



Il est donc communément admis que deux atomes d'azote sont nécessaires pour créer un centre NV^- .

Cependant comme nous l'avons évoqué précédemment, si la surface du nanodiamant contient des impuretés, en particulier du graphite (carbone hybridé sp^2), celles ci peuvent se comporter comme des pièges électroniques T [115], qui peuvent capter l'électron d'un donneur selon la réaction



L'état de charge des centres colorés NV dans les nanodiamants est ainsi déterminé par la compétition entre les équilibres chimiques de conversion d'état de charge (eq. (2.3)) et de piégeage (eq. (2.4)).

Comme illustré par la figure 2.11, les nanodiamants seront modélisés comme :

- ayant une taille caractéristique a ;
- contenant un centre NV unique ;
- avec une concentration en volume d'azote C_0 ;
- contenant des pièges électroniques T en surface avec une densité surfacique σ_T .

Afin de pouvoir obtenir des résultats quantitatifs quelques hypothèses simplificatrices sont nécessaires. Dans la suite, nous supposons donc que :

- la réaction de piégeage (2.4) est totale,
- la réaction de conversion de l'état de charge (2.3) conduit à un équilibre caractérisé par la constante de réaction K .

Nous nous intéressons, ici, seulement à des centres NV uniques. Nous pouvons donc considérer que la quantité de matière associée à ce défaut est négligeable devant celle

de toutes les autres espèces. Les quantités de matière à l'équilibre sont donc fixées en premier lieu par l'équation (2.4).

Les quantités de matière initiales d'azote et de pièges électroniques sont données par $n_0 = C_0 a^3$ et $t_0 = \sigma_T a^2$, conduisant aux concentrations à l'équilibre :

$$\begin{cases} [\text{N}]_{\text{eq}} & \approx C_0 - \frac{\sigma_T}{a} \\ [\text{N}^+]_{\text{eq}} & \approx \frac{\sigma_T}{a} \end{cases}$$

Ainsi, il apparaît clairement que si le nombre de pièges électroniques est supérieur au nombre d'atomes d'azote, c'est à dire si $\sigma_T > aC_0$, alors la totalité des atomes d'azote est convertie en N^+ , et ils ne sont plus disponibles pour la conversion d'état de charge des centres NV. Uniquement des centres NV^0 sont alors observés. Ainsi la quantité $a_t = \frac{\sigma_T}{C_0}$, peut être interprétée comme une *taille seuil* pour les nanodiamants, en dessous de laquelle il n'est plus possible d'observer des centres NV^- . Au contraire lorsque le nombre de pièges électroniques est petit devant le nombre de donneurs azote, en d'autres termes lorsque $a \gg a_t$, tous les centres NV pourront être convertis dans leur état négativement chargé. Ainsi l'introduction de cette taille seuil permet de rendre compte qualitativement des observations expérimentales (Fig. 2.9).

Afin d'étudier le régime pour lequel la taille du nanodiamant a est de l'ordre de grandeur de la taille seuil a_t , nous développons un peu plus ce modèle thermodynamique simple. En utilisant la constante d'équilibre de l'équation (2.3), nous obtenons :

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{NV}^-]_{\text{eq}}[\text{N}^+]_{\text{eq}}}{[\text{NV}^0]_{\text{eq}}[\text{N}]_{\text{eq}}} \\ &= \frac{[\text{NV}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NV}^0]_{\text{eq}}} \frac{t_0}{(n_0 - t_0)} \\ &= \frac{[\text{NV}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NV}^0]_{\text{eq}}} \frac{\sigma_T}{(C_0 a - \sigma_T)} \end{aligned} \quad (2.5)$$

La proportion de centres négativement chargés est ainsi donnée par :

$$P_{\text{NV}^-} = \frac{[\text{NV}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NV}^-]_{\text{eq}} + [\text{NV}^0]_{\text{eq}}} \quad (2.6)$$

$$= 1 - \frac{1}{1 + K \left(\frac{a}{a_t} - 1 \right)} \quad (2.7)$$

Nous retrouvons alors l'importance de la taille seuil $a_t = \frac{\sigma_T}{C_0}$. En particulier pour des tailles de nanodiamants telles que $a \sim a_t$ la probabilité de trouver un centre NV^- est nulle ($P_{\text{NV}^-} = 0$). Inversement pour $a \gg a_t$, correspondant à la limite du diamant massif, $P_{\text{NV}^-} \rightarrow 1$.

L'ajustement des données expérimentales décrites sur la figure 2.9, à l'aide de l'équation (2.7), permet d'obtenir une estimation de la valeur de la constante de réaction $K = 1 \pm 0,5$ ainsi que de la taille seuil $a_t = 14 \pm 1$ nm. Pour une concentration en azote $[\text{N}] = 200$ ppm, cette taille seuil correspond à une densité de pièges de surface

2. Création de centres NV dans les nanodiamants pour la magnéto-métrie.

$\sigma_T \simeq 0,5 \text{ nm}^{-2}$. Cette valeur est en bon accord avec les mesures trouvées dans la littérature [110, 121], apportant une confirmation de la validité de notre modèle thermodynamique.

Ce modèle souligne donc le fait qu'il est extrêmement peu probable d'obtenir un centre NV chargé négativement dans un de nos nanodiamants lorsqu'il mesure moins de vingt nanomètres, rendant leur utilisation pour des applications en magnéto-métrie peu intéressante. Il est donc primordial de réduire la valeur de la taille seuil a_t , ce qui sera l'objet du prochain paragraphe.

2.4.3 Production favorisée de centres NV^- dans les nanodiamants

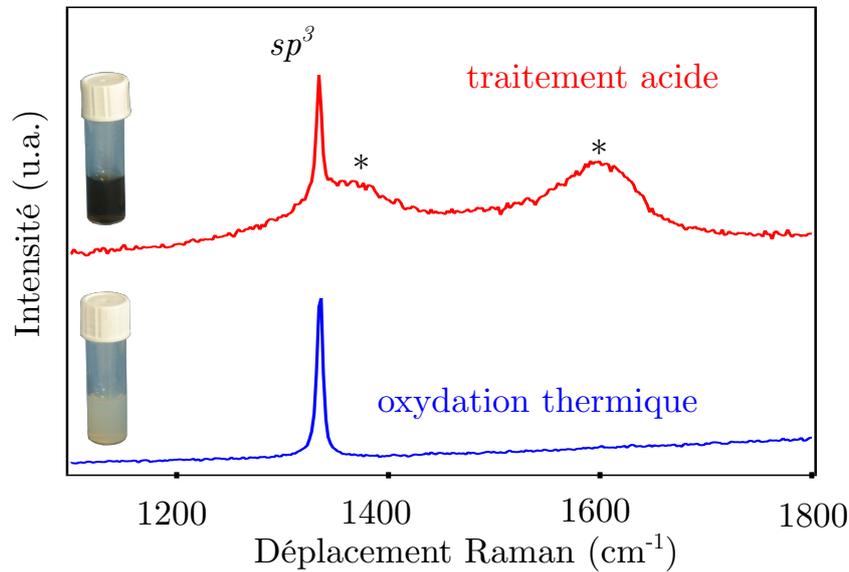


FIGURE 2.12 : Spectres Raman des nanodiamants, avant (rouge) et après oxydation (bleu). La courbe avant oxydation présente, en plus du pic du diamant (carbone hybridé sp^3), deux pics secondaires, indiqués par les astérisques (*), correspondant à un mélange de graphite (carbone hybridé sp^2) et de carbone amorphe. Les photographies en insert correspondent aux solutions de nanodiamants avant et après oxydation. La coloration blanche de la solution après oxydation est une indication supplémentaire de l'élimination du graphite.

Comme la concentration en azote est fixée dans nos poudres de nanodiamants, la réduction de la taille seuil a_t requiert nécessairement une diminution de la densité de pièges électroniques en surface σ_T . Comme évoqué précédemment, le graphite créé lors des étapes d'irradiation et de recuit peut se comporter comme un piège électronique important [115]. La présence de graphite en surface de nos nanodiamants est d'ailleurs confirmée par un spectre Raman laissant apparaître en plus de la raie fine à 1335 cm^{-1} du diamant (carbone hybridé sp^3), une large bande D à 1350 cm^{-1} et une large bande G à 1600 cm^{-1} , qui indiquent la présence de carbone hybridé sp^2 [122] (Fig. 2.12 en rouge). Pour supprimer cette couche de graphite il est possible d'effectuer plusieurs lavages acide,

notamment avec des acides forts tels que des mélanges d'acides sulfurique, nitrique et perchlorique [100]. Il est aussi envisageable de mettre en place une oxydation thermique, plus simple et moins dangereuse à réaliser. Il a en effet été montré qu'un recuit à une température supérieure à 450 ° C sous oxygène permet de brûler le graphite et d'obtenir une surface du diamant oxydée [48, 123, 124]. C'est cette stratégie que nous avons suivie.

Les poudres étudiées précédemment ont donc été recuites à 550 ° C sous oxygène pendant 2 heures, afin d'éliminer la couche de graphite en surface. À l'issue de cette oxydation, le spectre Raman des nanodiamants (Fig. 2.12, en bleu) indique que les bandes relatives au carbone sp^2 sont supprimées de façon efficace.

Afin d'étudier l'effet de l'oxydation de la surface des nanodiamants sur l'état de charge des centres NV, nous avons mesuré la taille et l'état de charge pour un ensemble de 183 nanodiamants contenant un centre NV unique. L'histogramme de la proportion de centres NV^- en fonction de la taille des nanodiamants, ainsi obtenu, est représenté sur la figure 2.13. Comme attendu, nous retrouvons une dépendance en fonction de la taille des nanodiamants similaire à ce qui était observé avant oxydation. Cependant, pour une taille de nanodiamant donnée la proportion de centres NV^- est beaucoup plus élevée. La probabilité de trouver un centre NV^- dans un nanodiamant de 20 nm est ici proche de 70%. En utilisant le modèle présenté précédemment nous pouvons ajuster les données expérimentales, ce qui nous permet d'estimer la taille seuil après oxydation à environ $a_t \simeq 6 \pm 1$. Lors de cette étude, un nanodiamant de 7 nm contenant un centre NV^- a d'ailleurs été observé, ce qui est comparable aux valeurs limites généralement évoquées dans la littérature [100, 125].

L'ajustement des données expérimentales permet également de retrouver une valeur de la constante de réaction $K = 1,4 \pm 0,4$ proche de ce qui avait été mesuré avant oxydation, allant encore une fois dans le sens de la validation de notre modèle.

La densité surfacique de pièges électroniques est maintenant proche de $\sigma_T \simeq 0,25 \text{ nm}^{-2}$. Cette valeur n'est que deux fois plus faible que celle observée avant oxydation, alors que les spectres Raman mettent en évidence la disparition totale du graphite. Il est donc probable qu'il existe d'autres pièges électroniques qui limitent toujours la taille minimale des nanodiamants contenant des centres NV^- . Les défauts liés aux lacunes (dilacunes entre autres) [97, 126] peuvent par exemple se comporter comme de tels pièges électroniques. Pour diminuer encore la taille seuil a_t il serait intéressant d'étudier l'effet de ces autres pièges. Par exemple, l'étude de l'influence de recuits à très haute température permettant de détruire les complexes de lacunes électroniques [127] serait probablement instructive.

2.4.4 Avantages de l'oxydation des nanodiamants

Si l'étude des effets de surface a été initialement entreprise afin de contrôler la conversion de l'état de charge des centres NV, les implications ont été bien plus larges. En effet, si les défauts présents en surface perturbent fortement l'état de charge des centres NV, ils ont également une forte influence sur les propriétés de luminescence du centre NV. Le graphite, en particulier, est connu pour ces propriétés d'inhibiteur ("*quencher*" en anglais) de luminescence. Ainsi, les nanodiamants obtenus après oxydation présentent une luminescence bien plus stable et plus intense. Bien qu'aucune étude statistique complète n'ait été menée, nous avons observé une augmentation de la photoluminescence par un

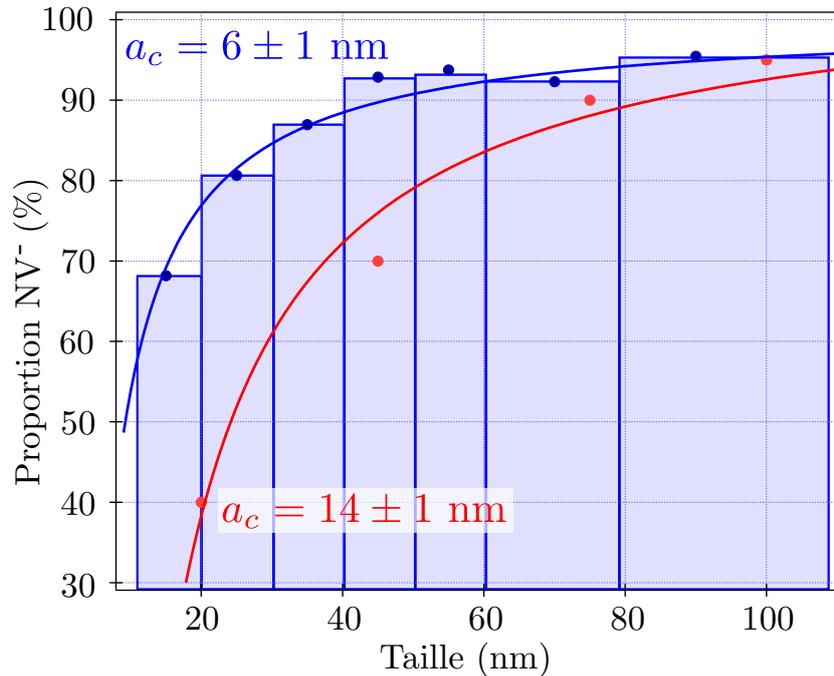


FIGURE 2.13 : Statistique de la proportion de centre unique NV⁻ en fonction de la taille du nanodiamant hôte avant (rouge) et après oxydation (bleu). Le modèle permet d'ajuster les données expérimentales et d'estimer la valeur de la taille seuil à $a_t \approx 14$ nm avant oxydation, et à $a_t \approx 6$ nm après oxydation.

facteur compris entre deux et trois, accompagnée d'une augmentation significative de la durée de vie radiative des centres NV. Des observations similaires, pour des mesures en ensemble, ont d'ailleurs été rapportées par Smith *et al.* [128].

D'autres propriétés des centres NV sont très probablement influencées par cette oxydation. Les temps caractéristiques de relaxation T_1 et T_2 de l'état de spin électronique du centre NV, qui dépendent fortement de la densité en impuretés paramagnétiques du diamant, vont très probablement dépendre de la qualité de la surface du nanodiamant. Une étude de l'influence des effets de surface sur les temps de relaxation de l'état de spin du centre NV est actuellement en cours au laboratoire.

Le changement d'état de surface permet également de s'affranchir de l'ajout d'ammoniac lors de la mise en solution des nanodiamants, et d'obtenir des solutions colloïdales encore plus stables dans le temps. Ces solutions peuvent alors être utilisées pendant plusieurs mois, sans que les nanodiamants ne s'agrègent.

Enfin un aspect intéressant de l'oxydation par voie thermique est l'opportunité de mener à bien un brûlage des poudres de nanodiamants. Étant donné que pour des températures supérieures à 450 °C le diamant brûle [124], l'utilisation de températures un peu plus élevées permet de réduire la taille des nanodiamants. Les mesures par diffusion de la lumière (DLS) de nos nanoparticules permettent d'estimer leur taille, avant et après brûlage, mettant en évidence cette réduction de taille (Fig. 2.14). Dans le cas de la SYP 0.05 la taille moyenne en solution passe de 45 nm avant brûlage à 27 nm après. Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures AFM réalisées sur le même échantillon. Obtenir

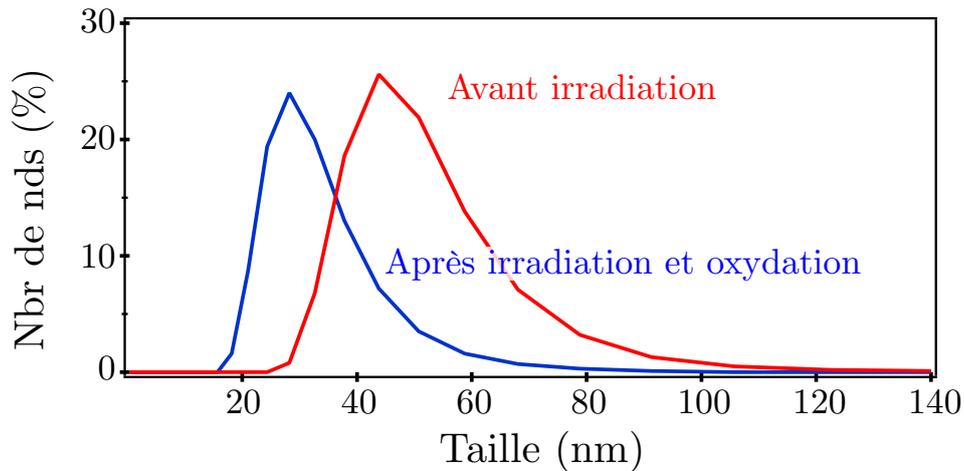


FIGURE 2.14 : Spectres DLS de poudres de nanodiamant de type SYP 0.05 de taille moyenne avant irradiation 45 nm (rouge), et 27 nm après le processus d’irradiation, recuit et oxydation thermique décrit au cours de ce chapitre (bleu).

des poudres de nanodiamant avec une taille donnée requière alors d’effectuer une étude précise des conditions de brûlage [125] ou la mise en œuvre de méthodes itératives, dans lesquelles les particules sont triées en taille et brûlées sélectivement afin d’obtenir des poudres de taille uniforme [48].

2.5 Propriétés de spins des centres NV dans les nanodiamants

Nous avons donc démontré une méthode permettant de produire des nanodiamants de moins de 20 nm contenant des centres NV⁻ uniques, et qui devraient être parfaitement adaptés pour la réalisation d’expériences de magnétométrie. Afin de nous en assurer nous avons souhaité tester la réponse de spin de centres NV dans de tels nanodiamants. La validation de cette étape nous permettra alors de réaliser une première expérience de magnétométrie.

2.5.1 Résonance de spin

Nous avons souligné dans le chapitre 1, que les propriétés de spin du centre NV le rendent particulièrement intéressant pour des applications de magnétométrie à haute résolution. En effet, ce défaut possède un niveau fondamental qui est un triplet de spin, dont la dégénérescence est partiellement levée par l’interaction spin-spin, en un état doublet $m_s = \pm 1$ et un état singulet $m_s = 0$. Ces états sont séparés par $D \approx 2,87$ GHz en l’absence de champ magnétique. Une étude approfondie de la photophysique de ce système permet de montrer d’une part qu’un centre NV est polarisé dans l’état $m_s = 0$ par pompage optique, et d’autre part que l’intensité de photoluminescence est considérablement plus importante dans l’état $m_s = 0$ que dans les états $m_s = \pm 1$. Ces propriétés permettent de détecter optiquement le spectre ESR d’un centre NV unique

2. Création de centres NV dans les nanodiamants pour la magnéto-métrie.

(§ 1.2).

En présence d'un champ magnétique, la dégénérescence des états $m_s = +1$ et $m_s = -1$ est levée par effet Zeeman, par une quantité proportionnelle à la projection du champ magnétique selon l'axe du centre NV (§ 1.2.3). Cette caractéristique permet de mesurer un champ magnétique, quantitativement, avec une sensibilité élevée, et une grande résolution spatiale. Il est donc primordial de caractériser la réponse de spin des centres NV dans les nanodiamants produits selon le procédé d'irradiation décrit précédemment, afin de s'assurer de leur utilité pour la magnéto-métrie.

Afin d'effectuer ces expériences de résonance de spin, il est nécessaire d'ajouter au dispositif expérimental un dispositif d'excitation micro-ondes. Ainsi, le porte échantillon a été adapté de façon à pouvoir tendre au-dessus de l'échantillon un fil de cuivre de 20 μm de diamètre relié par des câbles SMA à un générateur micro-ondes (Rodhe Swartz SMR20), comme indiqué sur la figure 2.15-(a). Ce fil de cuivre est directement soudé au dessus de la lame de silice, et joue le rôle d'antenne micro-ondes, permettant ainsi d'exciter la résonance de spin des centres NV. La photoluminescence d'un centre NV, situé à une dizaine de microns du fil, est alors enregistrée pendant que la fréquence micro-ondes est balayée autour de la résonance de spin du centre NV. Expérimentalement, la photoluminescence associée à chaque fréquence micro-onde est enregistrée pendant 10 ms, et la mesure est réitérée un grand nombre de fois. Ainsi, nous avons pu obtenir les spectres ESR présentés sur la figure 2.15-(b), où l'effet d'un champ magnétique externe est mis en évidence à l'aide d'un aimant permanent.

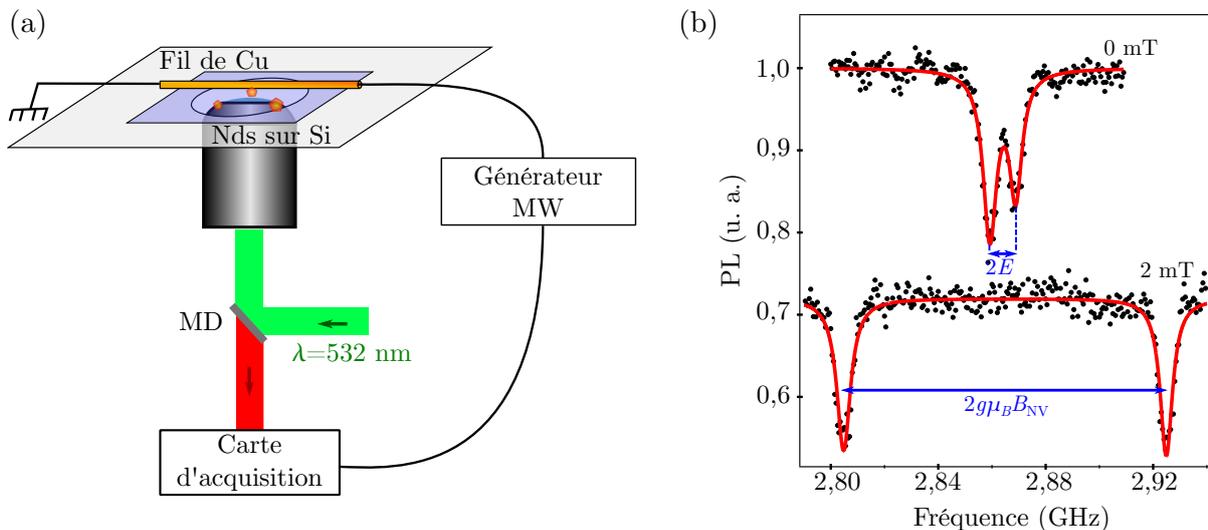


FIGURE 2.15 : (a) - Dispositif expérimental permettant la réalisation de spectres ESR de centres NV uniques dans des nanodiamants. (b) - Spectres ESR d'un centre NV dans un nanodiamant, produit selon la méthode décrite dans ce chapitre (Fig 2.3). Le champ magnétique extérieur est appliqué à l'aide d'un aimant permanent. La ligne continue rouge correspond à un ajustement lorentzien des données expérimentales.

Un ajustement des données de ces spectres ESR par des courbes lorentziennes permet alors de déterminer la largeur des résonances $\Gamma = 7$ MHz, et leur contraste $\mathcal{C} \approx 20\%$. En utilisant l'équation (1.10), donnée au chapitre 1, ces valeurs correspondent alors à une

sensibilité magnétique de l'ordre de $7 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$.

De plus, ces spectres soulignent aussi la présence d'une levée de dégénérescence, même en l'absence de champ magnétique, due aux contraintes mécaniques internes au nanodiamant, caractérisée par un paramètre $E = 5 \text{ MHz}$. Cette valeur est typique dans les nanodiamants, comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre (§ 1.2.3).

2.5.2 Expérience préliminaire de magnétométrie

Les caractéristiques de la résonance de spin des centres NV dans nos échantillons de nanodiamant étant conforme à nos attentes, nous avons souhaité effectuer une expérience préliminaire de magnétométrie à balayage avec ces centres NV. Nous proposons alors de développer une expérience plus simple que celle proposée dans le chapitre 1 (Fig. 1.14), ne nécessitant pas de fonctionnaliser la pointe AFM avec un nanodiamant.

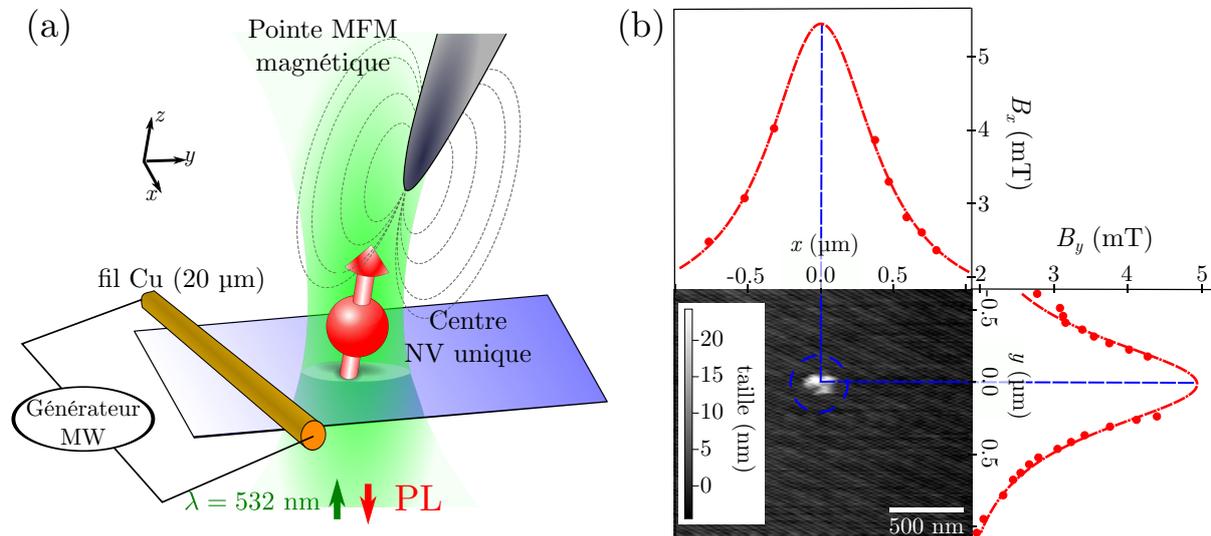


FIGURE 2.16 : (a) - Dispositif expérimental permettant d'imager le champ magnétique d'un pointe MFM recouverte par une couche ferromagnétique. (b) - Cartographie du champ magnétique généré par la pointe selon deux axes orthogonaux \hat{u}_x et \hat{u}_y . Le champ en chaque point est mesuré en acquérant un spectre ESR pendant plusieurs secondes.

Nous dispersons les nanodiamants sur une lame de silice, et c'est la pointe AFM qui va jouer le rôle d'objet magnétique, et qui sera balayée autour d'un centre NV d'intérêt. Nous utilisons une pointe AFM recouverte d'une couche de matériau magnétique. De telles pointes sont disponibles dans le commerce et sont utilisées pour la microscopie à force magnétique (MFM).

Après avoir magnétisé une pointe MFM (Budget-sensor) selon son axe ($-\hat{u}_z$) à l'aide d'un aimant permanent, nous l'installons sur le dispositif expérimental. L'échantillon de nanodiamant est caractérisé de façon à isoler un nanodiamant contenant un centre NV unique avec un contraste ESR important. L'orientation de ce centre NV est alors déterminée, en utilisant la méthode présentée dans le paragraphe 1.2.4, comme étant essentiellement selon l'axe \hat{u}_z . La pointe MFM est alors approchée du nanodiamant (Fig. 2.16-(a)),

et des spectres ESR sont enregistrés pour différentes positions de la pointe. Ainsi en déplaçant la pointe MFM selon deux axes orthogonaux il est possible de faire une image du champ magnétique qu'elle génère, comme présenté sur la figure 2.16-(b). La distribution observée correspond bien à la distribution lorentzienne attendue pour une pointe uniformément magnétisée selon l'axe $-\hat{\mathbf{u}}_z$, de forme conique [40]. L'ajustement de nos données expérimentales (Fig. 2.16-(b)) nous permet d'estimer les gradients de champ générés par la pointe magnétique à environ 5 kT/m. La largeur de la raie de résonance magnétique est, quant à elle, inférieure à 10 MHz (Fig. 2.15), ce qui correspond à un champ magnétique de l'ordre de 0,3 mT. Ainsi, dans les zones où le gradient de champ généré par la pointe est le plus fort, il serait possible de distinguer par leur spectre ESR, deux centres NV distants de 50 nm. Cette expérience permettrait ainsi, de résoudre la position de centres NV avec une résolution spatiale meilleure que la diffraction optique.

La résolution spatiale de cette méthode dépend de l'intensité du gradient magnétique. L'utilisation de matériaux magnétiques comme le dysprosium [129], pouvant générer des gradients 1000 fois plus fort, permettrait alors d'atteindre des résolutions subnanométriques, limitée par le centre NV lui-même. Une expérience similaire, réalisée par le groupe de A. Yacobi à l'université d'Harvard, a permis de déterminer avec une résolution nanométrique la position relative de trois centres NV, ainsi que d'adresser individuellement leur résonance de spin [130].

Au-delà d'une simple preuve de principe, nous pouvons tirer plusieurs informations intéressantes de cette expérience préliminaire.

Effet de l'oscillation de la pointe. Un élargissement des raies ESR a été observé proche de la pointe magnétique. Cet effet s'explique par l'oscillation de la pointe magnétique, excitée lors du mode d'imagerie contact intermittent de l'AFM. Ce mouvement de la pointe génère alors un champ magnétique oscillant à sa fréquence de résonance, qui est ici proche de 300 kHz. Le spectre ESR mesuré correspond alors à une moyenne temporelle des différents spectres ESR qui aurait été obtenus pour les différents champs magnétiques ressentis par le centre NV (Fig. 1.8). Ces observations peuvent alors être modélisées en considérant que la pointe magnétique génère un champ magnétique oscillant

$$B(t) = B_0 + B_1 \cos \frac{2\pi}{T} t ,$$

où T est la période d'oscillation de la pointe. En supposant que la réponse ESR est lorentzienne, le signal ESR est alors donné par [131]

$$S(\nu) = 1/T \int_0^T \mathcal{L}_{A,\Gamma}(\nu - g\mu_B B(t)) dt , \quad (2.8)$$

où $\mathcal{L}_{A,\Gamma}$ est une fonction lorentzienne de largeur $\Gamma/2$ d'amplitude A , $g \approx 2,0$ le facteur de Landé, et μ_B le magnéton de Bohr. Un ajustement des données expérimentales, obtenues à proximité de la pointe, par cette formule (Fig. 2.17), illustre la validité de ce modèle. Notons que cette expérience permet de mettre en évidence l'oscillation d'un nano-oscillateur mécanique [131, 132].

Ainsi, dans des zones de fort gradient de champ magnétique, si la distance entre la sonde et l'échantillon oscille, les résonances ESR deviennent moins nettes et il devient

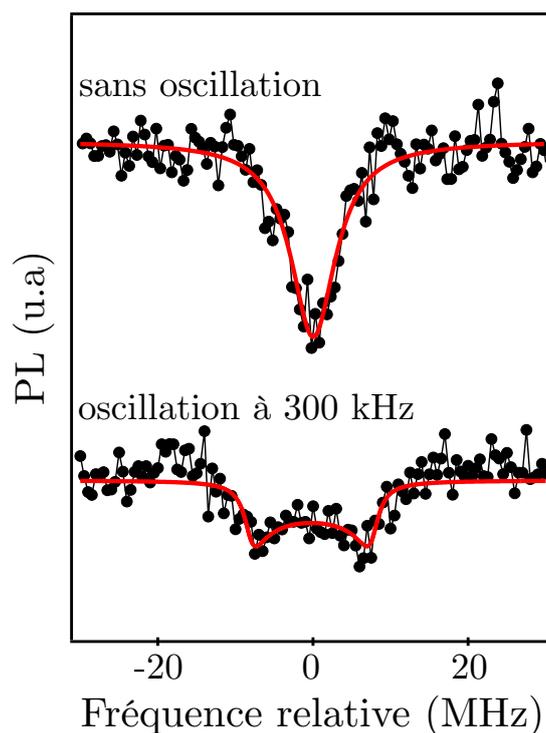


FIGURE 2.17 : *Effet de l'oscillation de la pointe magnétique sur un spectre ESR. La ligne solide est un ajustement avec l'équation (2.8).*

difficile de traiter les données. Ceci explique la difficulté expérimentale à obtenir des données proches du maximum du champ (Fig. 2.16). Notons aussi que, comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 1.3, cette oscillation pourrait être utilisée pour augmenter la sensibilité de la mesure de champ magnétique, en synchronisant une séquence d'écho de spin avec l'oscillation de la pointe [88].

Temps d'acquisition du signal magnétique. Cette expérience révèle aussi un dernier point important qui sera problématique pour toute expérience de magnétométrie à balayage. La mesure d'un spectre ESR, en chaque point de notre carte magnétique requiert un temps d'acquisition très long, correspondant à plusieurs secondes par point. Un tel temps d'acquisition est difficilement compatible avec une expérience de champ proche. En effet, les dérives mécaniques du système risqueraient alors de devenir limitantes. Dans le cas présent, le nombre de points est faible et il est possible d'effectuer une image AFM pour se repositionner par rapport à la topographie du nanodiamant. Pour un nombre de points plus important, et qui plus est, en l'absence de topographie, une telle méthode n'est plus envisageable. C'est pour cette raison que nous développerons dans la suite (§ 3.3) des techniques d'imagerie magnétique plus adéquates.

2.6 Conclusion

Le développement d'un magnétomètre à centre coloré NV requiert avant toute chose de maîtriser un procédé expérimental permettant de créer des centres NV^- uniques dans

2. Création de centres NV dans les nanodiamants pour la magnéto­métrie.

des nanodiamants de tailles inférieures à 20 nm. Nous avons montré dans ce chapitre qu’une irradiation par un faisceau électronique d’une poudre de nanodiamant issue du broyage d’un diamant HPHT, suivie par un recuit permet d’obtenir des nanodiamants luminescents. Le choix des conditions d’irradiation permet alors de contrôler le nombre moyen de centres NV créés par nanodiamants. Nous avons ainsi favorisé la création de centres uniques.

Nous avons aussi mis en évidence que la taille des nanodiamants a une influence importante sur l’état de charge des centres NV, et que dans des nanodiamants de faible taille (en dessous d’une vingtaine de nanomètres) uniquement le centre NV^0 neutre est observé, alors que ses propriétés physiques ne permettent pas de l’utiliser en magnéto­métrie. Un modèle simple évaluant les effets de surface nous a permis de déterminer les paramètres contrôlant l’état de charge et une étape d’oxydation thermique a permis d’obtenir des nanodiamants d’une dizaine de nanomètres contenant des centres NV^- uniques.

Les propriétés de spins de tels centres NV ont été confirmées dans la dernière partie de ce chapitre, soulignant ainsi que les échantillons de nanodiamants produits lors de ce chapitre sont adaptés au développement d’un magnéto­mètre à centre NV.

Remarque : Dans la suite de ce manuscrit les centres NV^- , par souci de simplification, seront simplement dénommés “centres NV”.

Réalisation du magnétomètre à centre coloré

Sommaire

3.1	Introduction	69
3.2	Réalisation expérimentale du magnétomètre à balayage	70
3.2.1	Dispositif expérimental	70
3.2.2	Fonctionnalisation d'une pointe AFM avec un centre NV unique	73
3.2.3	Caractérisation de la sonde magnétique	77
3.3	Imagerie magnétique de nanostructures	79
3.3.1	Échantillon modèle	79
3.3.2	Enregistrement de lignes iso-champ magnétique	81
3.3.3	Suivi du champ magnétique en temps réel	84
3.3.4	Limite des champs forts	88
3.4	Conclusion	90

3.1 Introduction

Nous avons décrit dans le chapitre précédent, une méthode de création de centres NV uniques dans des particules de diamant de tailles nanométriques (≤ 20 nm). Nous avons illustré par la suite, que de tels nanodiamants sont parfaitement adaptés au développement d'applications de magnéto-métrie à haute résolution, en mesurant le gradient de champ produit par une pointe magnétique à l'échelle nanométrique (§ 2.5.2). Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ces expériences préliminaires, impose cependant de sévères restrictions sur la nature des échantillons étudiés. En effet, la configuration expérimentale "inversée", pour laquelle l'AFM et le microscope optique sont positionnés de part et d'autre de l'échantillon, nécessite que le faisceau d'excitation laser traverse l'échantillon. Ce montage limite ainsi les études à des échantillons transparents alors que la majorité des nanostructures magnétiques sont opaques. Afin de bénéficier d'une plus grande liberté expérimentale, nous avons naturellement choisi de développer un nouveau dispositif dédié à la magnéto-métrie à balayage, pour lequel l'AFM et le microscope optique sont placés du même côté de l'échantillon, comme schématisé sur la figure 3.1.

Ce chapitre vise à décrire la mise en œuvre d'un tel magnétomètre, et à caractériser ses performances, à travers l'étude de la distribution de champ magnétique générée par un disque dur magnétique, qui constitue un échantillon modèle pour le nanomagnétisme. Après avoir décrit le dispositif expérimental (§ 3.2.1), nous aborderons les méthodes de fonctionnalisation de l'extrémité d'une pointe AFM par un nanodiamant contenant

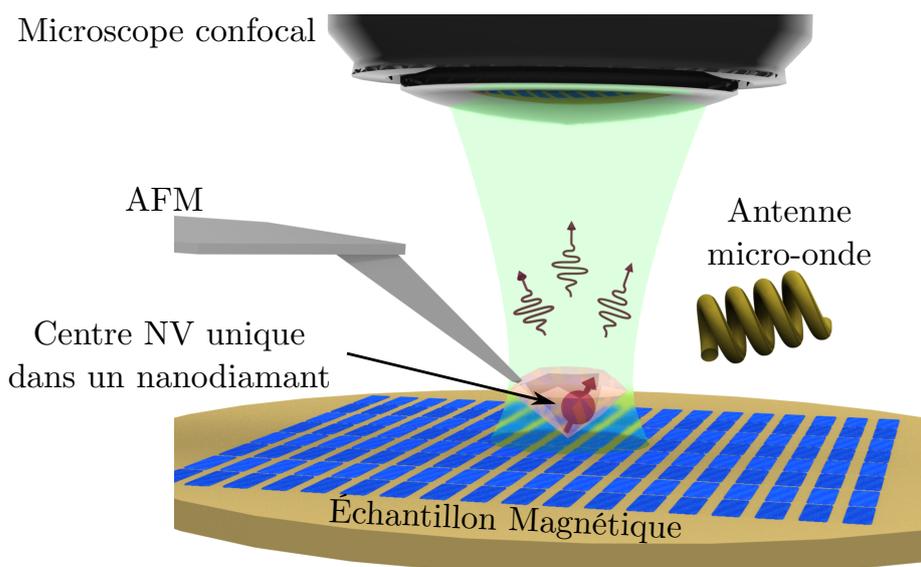


FIGURE 3.1 : Schéma de principe du magnétomètre à balayage, fondé sur la réponse magnétique d'un centre coloré NV. Une nanoparticule de diamant, contenant un centre coloré NV unique, est positionnée à l'extrémité d'une pointe de microscope à force atomique (AFM), laquelle peut être déplacée de façon contrôlée au voisinage d'une structure magnétique à caractériser. Un microscope confocal, est couplé à l'AFM, afin d'exciter optiquement le centre NV positionné au bout de la pointe, et de mesurer son spectre de résonance magnétique, en appliquant une excitation micro-ondes résonnante. La cartographie du champ magnétique est alors obtenue, en mesurant le déplacement de la raie de résonance magnétique du centre NV en chaque point de l'échantillon.

un centre NV unique, qui constitue une étape cruciale du développement du magnétomètre (§ 3.2.2). La sonde magnétique ainsi obtenue, sera enfin utilisée pour cartographier, de façon quantitative, le champ de fuite d'un disque dur magnétique commercial (§ 3.3). Cette étude, nous permettra d'introduire différentes méthodes d'imagerie magnétique, et de comparer leurs performances.

3.2 Réalisation expérimentale du magnétomètre à balayage

3.2.1 Dispositif expérimental

Afin de réaliser un magnétomètre à balayage selon le schéma de principe décrit par la figure 3.1, une pointe AFM doit être positionnée entre l'objectif de microscope et l'échantillon. Il est alors nécessaire de trouver un compromis entre l'ouverture numérique de l'objectif, que nous souhaitons aussi grande que possible afin de collecter un maximum de signal de photoluminescence, et une distance de travail suffisamment grande pour pouvoir positionner l'extrémité de la pointe AFM dans son plan focal. De plus, en raison de l'encombrement expérimental, la topographie de l'échantillon peut difficilement être

3. Réalisation du magnétomètre à centre coloré

obtenue en utilisant une mesure optique de l'oscillation de la pointe AFM. Nous avons ainsi décidé d'utiliser un microscope AFM fondé sur l'oscillation d'un diapason en quartz ("tuning fork" en anglais) détectée électriquement.

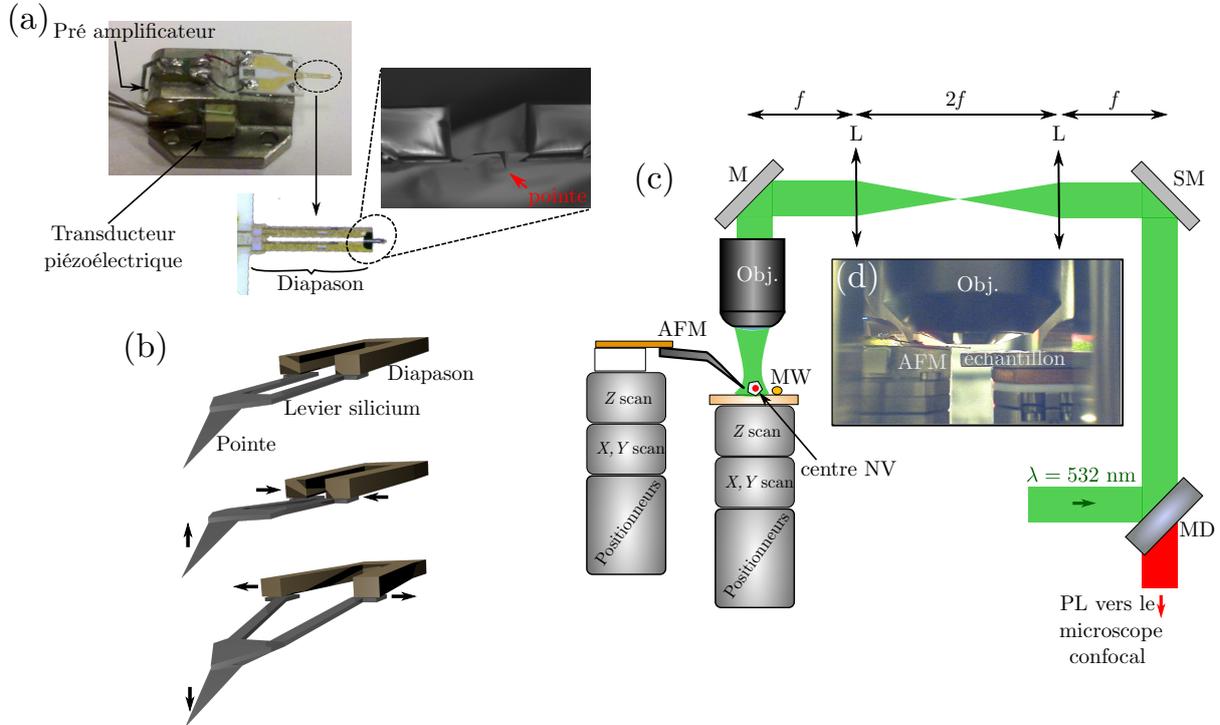


FIGURE 3.2 : (a) - Pointe Akiyama, composée d'un diapason en quartz, et d'un levier en silicium, comportant une pointe à son extrémité. Cette pointe est positionnée sur un support, comprenant un transducteur piézoélectrique qui excite la résonance du système, et d'un préamplificateur, situé sous le support, permettant de détecter l'oscillation du diapason. (b) - Transformation d'un mouvement transverse du diapason en mouvement longitudinal du levier. (c) - Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de magnétométrie à balayage. L : lentilles de focale $f = 250 \text{ mm}$, M : miroir, MD : miroir dichroïque, SM : miroir à rotation rapide, MW : antenne micro-ondes. (d) - Photographie du dispositif.

Comme illustré sur la figure 3.2-(c) et (d), le dispositif expérimental utilise un prototype, combinant un système AFM, et un microscope optique, développé par la société Attocube, basée à Munich [133].

Nous utilisons des pointes AFM, de types "Akiyama", commercialisées par la société Nanosensors, qui sont spécifiquement adaptées à une utilisation dans un espace restreint [134, 134]. Leur principe de fonctionnement repose sur la résonance d'un diapason en quartz, identique à ceux utilisés en électronique. Un levier en silicium souple, terminé par une pointe, est soudé entre les deux bras du diapason (Fig. 3.2-(a)). Un transducteur piézoélectrique permet d'exciter le diapason suivant un mode de vibration pour lequel les deux bras oscillent en opposition de phase. Cette oscillation induit une torsion du levier en silicium, qui se courbe alternativement, vers le haut, puis vers le bas. Comme schématisé sur la figure 3.2-(b), le mouvement transverse des bras du dia-

pason dans le plan, engendre ainsi une oscillation longitudinale de la pointe AFM. La fréquence de résonance d'un tel système se situe alors entre 40 et 50 kHz, ce qui est un peu plus élevé que la résonance du diapason seul (32 kHz). Il est ainsi possible de travailler, comme avec le système AFM Asylum Research, présenté précédemment, en mode de contact intermittent "*tapping*", avec l'avantage important de bénéficier d'une mesure électrique de l'oscillation de la pointe [135]. En effet, le courant piézoélectrique circulant dans le diapason est proportionnel à son amplitude d'oscillation. Un étage de préamplification bas-bruit, situé à proximité du diapason, permet de transformer ce courant en tension, qui est ensuite amplifiée et mesurée. Ainsi, la mesure de cette tension, d'amplitude proportionnelle à l'oscillation du diapason, permet, à l'aide d'une boucle de rétroaction, d'asservir la distance entre la pointe AFM et l'échantillon sur cette amplitude. Il est alors possible d'imager la topographie de l'échantillon avec une résolution nanométrique.

La pointe AFM est disposée sur une tour, comprenant un ensemble de positionneurs pas à pas X, Y, Z de type "*slip-stick*", permettant un positionnement grossier du système AFM. Cette tour comprend aussi un transducteur piézoélectrique z , utilisé pour la rétroaction AFM, et une platine piézoélectrique xy , dont l'extension spatiale, permet de faire des images de 30 μm de large (Fig 3.2-(c) et (d)). L'échantillon est positionné sur une tour adjacente à l'AFM, également composée de trois positionneurs, d'une platine xy , et d'un transducteur z . Ce dispositif permet une grande flexibilité expérimentale puisqu'il est possible d'effectuer la rétroaction AFM, soit sur la pointe soit sur l'échantillon, permettant ainsi de sélectionner l'élément qui restera dans le plan focal de l'objectif de microscope. De même, il est possible de balayer au choix l'échantillon ou la pointe AFM. Pour les expériences de magnétométrie, c'est l'échantillon qui sera balayé de façon systématique.

Notons que l'absence de détection optique, associée au faible encombrement spatial du dispositif composé du diapason et du levier, permet de travailler dans des espaces restreints.

Le système AFM est couplé à un microscope optique confocal similaire à celui présenté dans le paragraphe 2.4. Un objectif de microscope, de distance de travail $WD=1$ mm et d'ouverture numérique $NA=0,9$ (Olympus MPLFLN100x) est positionné au-dessus de la pointe. Cette large distance de travail, permet aisément de positionner l'extrémité de la pointe AFM dans le plan focal de l'objectif. D'autre part, l'ouverture numérique de cet objectif de microscope, permet de détecter plus de 70×10^3 photons par seconde, pour un centre NV unique, positionné au bout de la pointe, et excité à saturation, comme nous le verrons dans la suite (§ 3.2.3).

Afin de pouvoir réaliser une image optique rapide de l'échantillon, mais aussi pour faciliter l'alignement du faisceau laser d'excitation avec l'extrémité de la pointe AFM, nous avons ajouté un système de balayage du faisceau laser. Deux lentilles convergentes, positionnées selon un montage en configuration $4f$, permettent de conjuguer un miroir à rotation rapide (FSM300, Newport) avec la pupille d'entrée de l'objectif de microscope. Ainsi, le faisceau laser d'excitation entre dans l'objectif de microscope avec un angle variable, permettant de balayer une zone sur une extension spatiale typique de 100 μm (Fig. 2.4), sans observer de notables effets d'aberration.

3.2.2 Fonctionnalisation d'une pointe AFM avec un centre NV unique

La sonde magnétique que nous souhaitons réaliser est constituée par un centre NV unique dans un nanodiamant positionné à l'extrémité de la pointe AFM. La technique utilisée pour la fonctionnalisation, doit nécessairement être reproductible et déterministe. Il est en effet extrêmement important de pouvoir sélectionner le nanodiamant à coller sur la pointe. Ce nanodiamant doit avec certitude contenir un centre NV unique, et posséder une bonne réponse magnétique, c'est à dire un contraste ESR élevé. Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé essentiellement deux approches de fonctionnalisation. La première est basée sur l'utilisation d'une colle photopolymérisable au rayonnement ultraviolet (UV), tandis que la seconde utilise un polymère cationique comme colle électrostatique.

Fonctionnalisation à l'aide d'une colle UV

Notre première approche de collage, principalement mise en œuvre avec le système AFM Asylum Research présenté dans le chapitre précédent (Fig. 2.4), consiste à utiliser une colle photopolymérisable sous irradiation ultraviolette. Cette technique a été développée

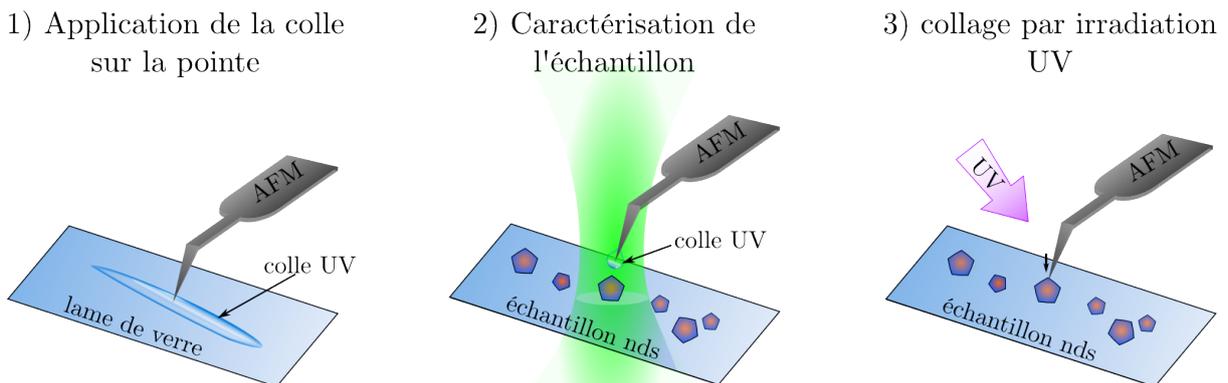


FIGURE 3.3 : Schéma explicatif du collage d'un nanodiamant sur la pointe AFM en utilisant une colle UV. Dans un premier temps, la pointe AFM est approchée au contact d'un échantillon sur lequel a été déposée une goutte de colle. L'échantillon est ensuite changé pour un échantillon contenant des nanodiamants (nds). Ces nanodiamants sont caractérisés afin d'isoler un centre NV unique. Enfin la pointe AFM est amenée au contact du nanodiamant sélectionné. Une irradiation UV permet de faire durcir la colle.

pée sur la base des connaissances acquises au laboratoire au cours des thèses précédentes. En effet, le collage de billes d'or sur la pointe, avait alors été réalisé pour des études de phénomènes d'optique non-linéaires en champ proche [102, 103].

Les étapes menant au collage d'un nanodiamant à l'extrémité de la pointe AFM sont présentées sur la figure 3.3. Dans un premier temps, une goutte, peu épaisse, de colle (de type NOA vendue par Thorlabs) est déposée sur une lame de verre. La pointe AFM est alors approchée de la surface, selon les procédures habituelles, et est amenée juste au contact de la colle. Cette opération est surveillée grâce à une caméra qui image l'échantillon en champ large, et permet de mettre en évidence le contact entre la pointe

et la colle. Une fois la pointe couverte de colle, un échantillon de nanodiamants est installé sur le dispositif expérimental, et caractérisé. La colle nécessitant une irradiation avant de durcir, il est possible de réaliser des images AFM et optique, afin de trouver un nanodiamant avec les propriétés désirées.

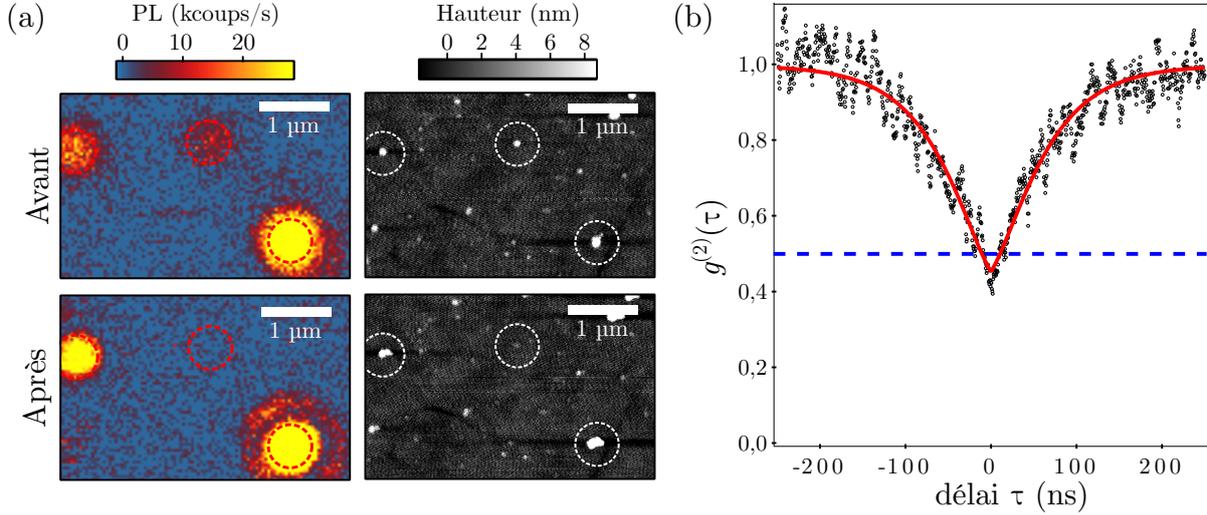


FIGURE 3.4 : Collage d'un nanodiamant à l'aide d'une colle photopolymérisable sous irradiation UV. (a) - Images optiques et topographiques d'une zone de l'échantillon avant et après collage. (b) - Fonction de corrélation $g^{(2)}(\tau)$ des photons émis par l'extrémité de la pointe. L'ajustement des données (courbe rouge), fournit la valeur de $g^{(2)}(0) \approx 0,45$ permettant de s'assurer de l'unicité de l'émetteur, ainsi que d'estimer le rapport signal sur bruit $\beta \approx 3$.

Ainsi, pour chaque nanodiamant de l'échantillon, le nombre de centres NV qu'il contient est déterminé par une mesure de la fonction de corrélation $g^{(2)}(\tau)$ des photons émis. Pour les centres NV uniques, les propriétés de spin sont alors testées par l'enregistrement de spectres ESR. De cette façon, il est possible d'isoler les nanodiamants contenant un centre NV unique, présentant un important contraste de la résonance magnétique. Une fois un tel nanodiamant isolé, la pointe de l'AFM est amenée à son contact, et la force exercée sur le nanodiamant est augmentée en jouant sur la tension du piézoélectrique z , contrôlant la distance de la pointe AFM à l'échantillon. Une irradiation UV est alors appliquée pendant une quinzaine de minutes de façon à durcir la colle. La pointe est finalement rétractée. Après cette étape, la réalisation de nouvelles images AFM et optique permet de vérifier que le nanodiamant n'est plus sur l'échantillon (Fig. 3.4-(a)). En cas de réussite du collage, la pointe présente alors un point luminescent à son extrémité. La présence d'un centre NV unique est alors vérifiée par une mesure de la fonction de corrélation $g^{(2)}(\tau)$ des photons émis (Fig. 3.4-(b)).

Bien que cette technique soit efficace, et extrêmement robuste, la colle induit une luminescence parasite. Il est possible de montrer que la fonction de corrélation en intensité au retard nul vérifie

$$g^{(2)}(0) = 1 - \frac{\beta^2}{(1 + \beta)^2},$$

3. Réalisation du magnétomètre à centre coloré

où β est le rapport signal sur bruit [108]. Nous avons estimé, à partir de la courbe enregistrée quinze minutes après le collage et présentée sur la figure 3.4-(b), que le rapport signal sur bruit dans cette expérience est de l'ordre de $\beta \approx 3$. De plus, ce rapport signal sur bruit se dégrade rapidement dans le temps, et après quelques heures seulement, il devient inférieur à l'unité. Le signal de photoluminescence est alors noyé dans le bruit de fond. Notons que la réduction de la quantité de colle permet de surmonter en partie cette limitation, mais l'utilisation de la pointe fonctionnalisée reste limitée à quelques dizaines d'heures.

Il apparaît donc, qu'une telle méthode de fonctionnalisation n'est pas satisfaisante pour l'application que nous souhaitons développer.

Fonctionnalisation à l'aide d'un polymère

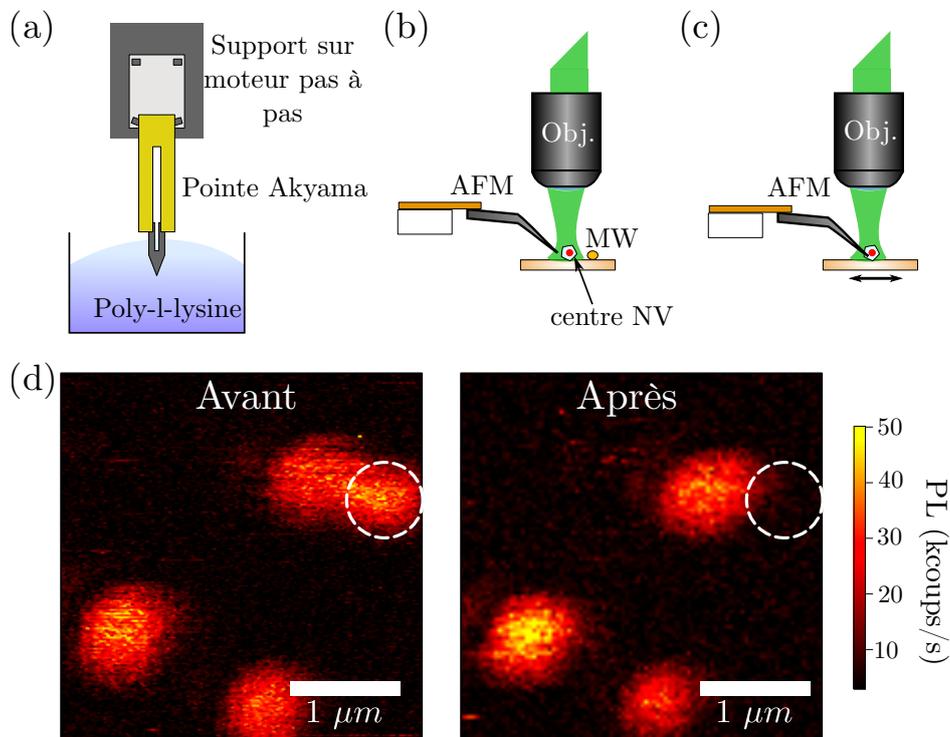


FIGURE 3.5 : *Fonctionnalisation d'une pointe AFM à l'aide de poly-l-lysine. (a) - Dans un premier temps, la pointe est plongée entièrement dans une solution de poly-l-lysine. Elle est retirée de cette solution à faible vitesse grâce à un moteur pas à pas, après une dizaine de minutes. Cette pointe est ensuite installée dans le dispositif expérimental, au dessus d'un échantillon de diamant (b) - Les nanodiamants sont caractérisés de façon à isoler un centre NV unique avec un contraste de résonance magnétique important. (c) - Une fois qu'un nanodiamant potentiellement intéressant a été isolé, la pointe AFM est balayée autour de ce nanodiamant jusqu'à ce qu'il adhère à sa surface par interaction électrostatique. (d) - Image optique d'une zone contenant un nanodiamant d'intérêt (rond blanc) avant et après la procédure de collage.*

Nous avons donc décidé de suivre une seconde approche, utilisant un polymère catio-

nique comme colle électrostatique [136, 137]. Pour ce développement expérimental, nous avons bénéficié du savoir-faire de l'équipe de recherche dirigée par Serge Huant, à l'institut Neel à Grenoble. En effet, cette équipe avait déjà abordé les problématiques liées aux différentes techniques de collage d'un nanodiamant au bout d'une pointe, pour des applications de microscopie à champ proche optique [138]. Nous avons donc cherché à développer une technique de collage reposant sur l'interaction des nanodiamants avec de la poly-l-lysine, utilisée comme colle électrostatique.

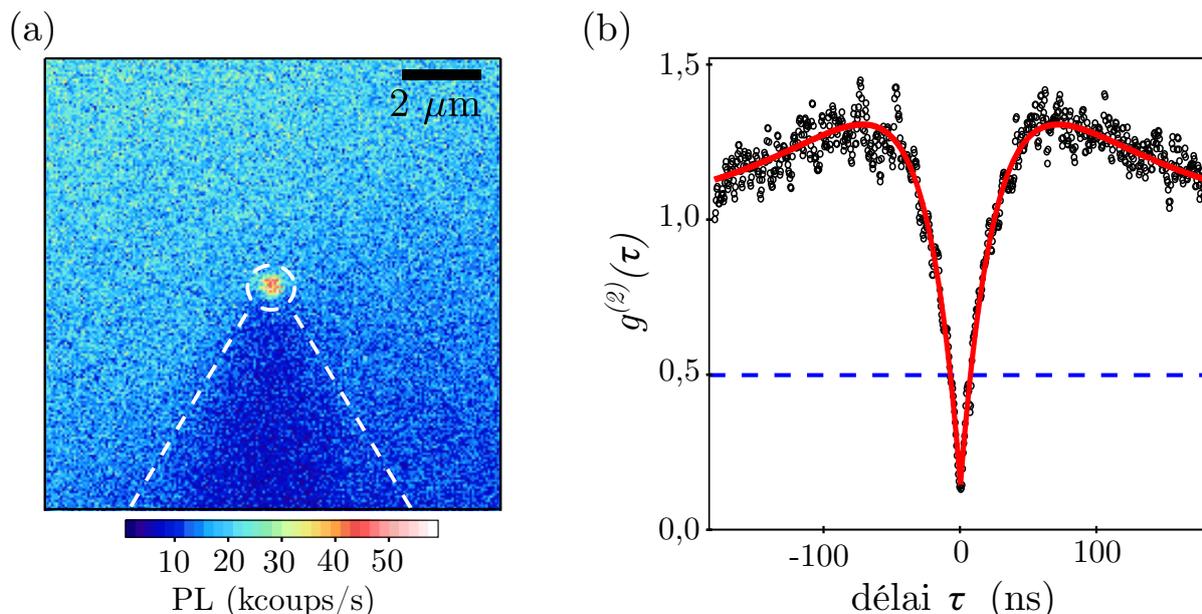


FIGURE 3.6 : *Fonctionnalisation de la pointe AFM par un nanodiamant. (a) - Image optique mettant en évidence la luminescence du nanodiamant collé sur la pointe AFM. (b) - Fonction de corrélation des photons émis par le centre NV sur la pointe. L'ajustement des données (courbe rouge) fournit $g^{(2)}(0) < 0,1$.*

La technique utilisée ici est brièvement décrite sur la figure 3.5. Dans un premier temps, la pointe AFM est entièrement plongée dans une solution de poly-l-lysine (EMS, poids moléculaire 30000-70000 amu) puis est retirée lentement, grâce à une platine micrométrique montée sur un moteur pas à pas, après une dizaine de minutes (Fig. 3.5-(a)). La pointe est ensuite installée sur le dispositif expérimental, et placée au-dessus d'un échantillon de nanodiamant. Ces nanodiamants sont caractérisés optiquement et topographiquement, et comme précédemment un nanodiamant contenant un centre NV unique avec un fort contraste ESR est sélectionné (Fig. 3.5-(b)). À l'issue de cette étape de caractérisation, la pointe AFM couverte de polymère vient balayer une zone de quelques micromètres autour du nanodiamant cible (Fig. 3.5-(c)). La consigne de rétroaction de l'AFM est progressivement diminuée jusqu'à ce que le nanodiamant "s'accroche" sur la pointe. Afin de réussir la fonctionnalisation, il faut trouver des paramètres de balayage particuliers, différents de ceux utilisés en mode d'imagerie standard. Il est donc possible de faire dans un premier temps, de l'imagerie AFM, puis de coller le nanodiamant sélectionné dans un second temps.

Une fois le nanodiamant collé, une image optique de la pointe (Fig. 3.6-(a)), met

en évidence la présence du centre NV unique, et contrairement à ce qui été observé avec la première méthode, on observe une fonction de corrélation vérifiant $g^{(2)}(0) < 0,1$, synonyme d'un très faible bruit de fond (rapport signal sur bruit $\beta \approx 20$). De plus, il est possible de travailler avec un tel centre NV unique pendant plusieurs semaines sans observer une augmentation du fond de luminescence. Pour une puissance d'excitation $P \approx 1$ mW, correspondant à la saturation du centre NV, le taux de comptage typique d'un centre NV unique placé à l'extrémité de la pointe est de l'ordre de 70 kcoups/s. Cette techniques de fonctionnalisation de la pointe par un centre NV, est donc particulièrement efficace. C'est celle que nous avons utilisée pour les expériences décrites dans la suite de ce manuscrit.

3.2.3 Caractérisation de la sonde magnétique

Une fois le centre NV positionné au bout de la pointe AFM, il est systématiquement nécessaire de caractériser sa réponse magnétique. Afin de pouvoir réaliser des spectres ESR, une antenne micro-ondes composée par un fil de cuivre, est positionnée au-dessus de l'échantillon à proximité de la pointe AFM. De plus, des bobines positionnées de part et d'autre du dispositif expérimental permettent d'appliquer un champ magnétique statique d'orientation et d'amplitude contrôlées (Fig. 3.7-(a)).

La figure 3.7-(b) décrit un spectre ESR typique, obtenu pour un centre NV placé à l'extrémité de la pointe AFM. L'ajustement de ces données par des courbes lorentziennes, fournit les caractéristiques importantes de la réponse magnétique du centre NV :

- taux de comptage $R \approx 34$ kcoups/s, avec une puissance d'excitation laser de 460 μ W
- contraste de la résonance magnétique $\mathcal{C} \approx 22$ %
- largeur des pics de résonances $\Delta\nu \approx 14$ MHz.

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe 1.3, il est alors possible d'estimer la sensibilité magnétique de la sonde :

$$\begin{aligned} \eta_B &\approx \frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{h}{g\mu_B} \frac{\Delta\nu}{\mathcal{C}\sqrt{R}} \\ &\approx 9.5 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Nous rappelons ici que cette valeur correspond à une sensibilité limitée par le bruit de photon.

L'orientation du centre NV est un autre paramètre crucial pour les applications en magnétométrie, puisqu'elle définit la composante du champ magnétique qui sera effectivement mesurée par la sonde magnétique (§ 1.2.3). Il est donc important de la caractériser avec soin. Comme évoqué dans le paragraphe 1.2.4, il est possible de déterminer l'angle, entre un champ magnétique statique et le centre NV en mesurant la position des raies ESR en fonction de l'amplitude du champ magnétique. Nous souhaitons ici déterminer l'orientation du centre NV positionné à l'extrémité de la pointe AFM, dans le repère xyz du laboratoire. Pour cela, nous disposons les bobines selon l'axe $\hat{\mathbf{u}}_x$, et nous enregistrons la position des raies de résonance ESR du centre NV, en fonction de l'amplitude du champ appliqué (Fig. 3.7-(c)). Un ajustement de ces données par le modèle décrit dans le paragraphe 1.2.3, permet de déterminer l'angle θ_x , entre le centre NV et l'axe $\hat{\mathbf{u}}_x$. Une seconde expérience, avec les bobines selon l'axe $\hat{\mathbf{u}}_y$, permet de déterminer l'angle θ_y , entre cet axe

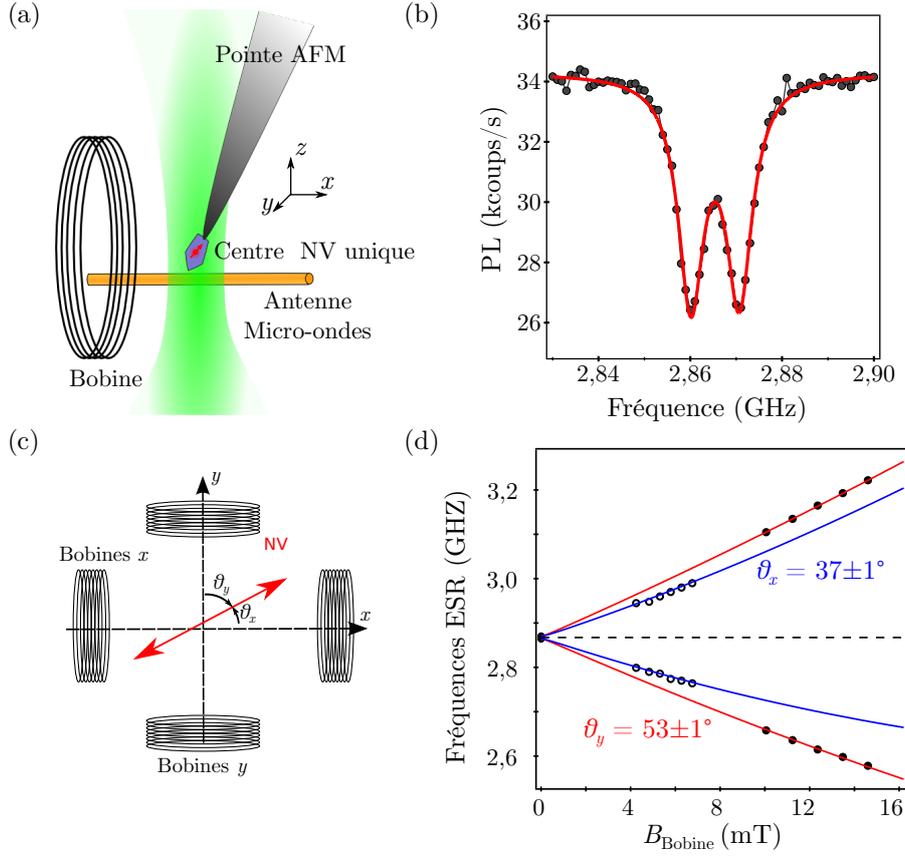


FIGURE 3.7 : (a) - Dispositif expérimental de caractérisation des propriétés de spin d'un centre NV, positionné à l'extrémité de la pointe AFM. (b) - Spectre ESR d'un centre NV à l'extrémité de la pointe AFM. La courbe rouge correspond à un ajustement des données par des fonctions lorentziennes. (c) - Dispositif de mesure de l'orientation du centre NV. Des bobines en configuration de Helmholtz permettent d'appliquer un champ magnétique selon un axe donné. (d) - Positions spectrales des raies ESR du centre NV en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué. Un ajustement des données expérimentales (courbe en trait plein) permet de calculer l'angle entre le centre NV et le champ magnétique. Cette expérience est reproduite selon deux axes permettant de déterminer les angles $\theta_x = 37 \pm 1^\circ$ et $\theta_y = 53 \pm 1^\circ$ définis dans (c).

et le centre NV. De cette façon, nous savons que le centre NV se situe à l'intersection de deux cônes d'axes $\hat{\mathbf{u}}_x$ et $\hat{\mathbf{u}}_y$ et d'angles au sommet θ_x et θ_y . Cette intersection de deux cônes étant constituée par quatre droites, une mesure selon un troisième axe permet de n'en conserver qu'une. Ainsi, nous connaissons de façon précise l'orientation du centre NV (Fig. 3.7-(c)). Pour les expériences d'imagerie magnétique décrite dans la suite de ce chapitre, l'orientation du centre NV est telle que $\theta_x = 37 \pm 1^\circ$ et $\theta_y = 53 \pm 1^\circ$ (Fig. 3.7-(d)). Les coordonnées du centre NV dans un repère sphérique sont donc $(\theta = 37^\circ, \varphi = 90^\circ)$.

3.3 Imagerie magnétique de nanostructures

Nous avons démontré dans la section précédente, une méthode permettant d’obtenir de façon contrôlée, une sonde magnétique à centre NV unique, par collage d’un nanodiamant sur une pointe AFM. Nous souhaitons maintenant, utiliser cette sonde magnétique atomique pour imager des structures nanomagnétiques. La méthode la plus naturelle consisterait à balayer l’échantillon au-dessous la sonde à centre NV, et à mesurer en chaque point un spectre ESR complet. La mesure d’un spectre nécessite cependant plusieurs dizaines de secondes d’acquisition pour pouvoir obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour extraire des informations. L’enregistrement d’une image nécessiterait alors plusieurs heures d’acquisition. Ces échelles de temps sont peu compatibles avec des expériences de champ proche, puisque les dérives mécaniques du dispositif expérimental peuvent alors devenir limitantes. Il est donc crucial que nous développons des méthodes alternatives d’imagerie de champs magnétiques, à la fois robustes et rapides.

3.3.1 Échantillon modèle

Afin de mettre en œuvre de telles techniques d’imagerie magnétique, nous avons choisi de travailler avec un échantillon modèle du nanomagnétisme : le disque dur magnétique. Cet échantillon est souvent choisi pour tester et caractériser les microscopes à force magnétique (MFM) ; en effet, il possède une structure bien définie, comportant des objets élémentaires de taille nanométrique -les “bits”-, qui génèrent un champ magnétique important sur la totalité de sa surface. De plus, il ne possède pas de topographie, réduisant ainsi les artefacts de mesure.

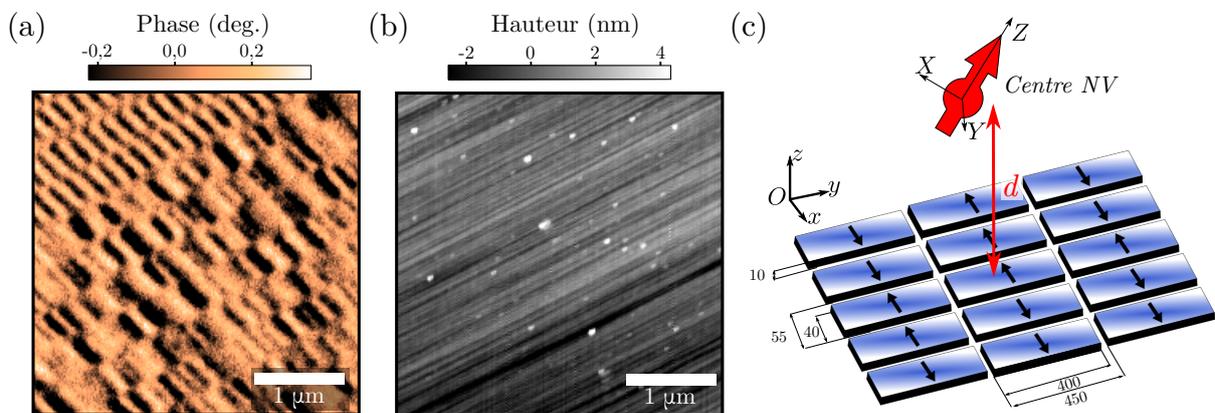


FIGURE 3.8 : *Disque dur magnétique. (a) - Image MFM du disque dur utilisé par la suite mettant en évidence la structure aléatoire des “bits” magnétiques. (b) - Image topographique associée à (a). (c) - Schéma du modèle de la matrice de bits utilisée pour les simulations numériques.*

Nous avons choisi de travailler ici avec un disque dur Maxtor de 20 Go, ayant déjà servi pour stocker de l’information. L’étude MFM de cet échantillon permet de mettre en évidence la distribution aléatoire de bits, ainsi que d’estimer leur taille à environ $450 \times 55 \text{ nm}^2$ (Fig. 3.8-(a)). Les *roadmaps* de l’industrie permettent d’estimer l’épaisseur

des bits à 10 nm et l'aimantation de saturation à $\mu_0 M_s = 0,5$ T. Notons aussi, que l'image AFM du disque dur laisse apparaître des sillons qui ont été creusés par la tête de lecture du disque dur (Fig. 3.8-(b)). Cette mesure permet d'obtenir l'orientation de la matrice de bits magnétiques.

La connaissance de ces paramètres permet de modéliser le disque dur, et ainsi, de calculer le champ magnétique de fuite généré par une assemblée de bits magnétiques orientés aléatoirement. Les résultats de cette simulation sont résumés par la figure 3.9-(a) qui décrit la distribution de champs magnétiques suivant les trois directions d'espace (x, y, z) à différentes distances d du disque dur. Les détails du calcul sont donnés dans l'annexe B.

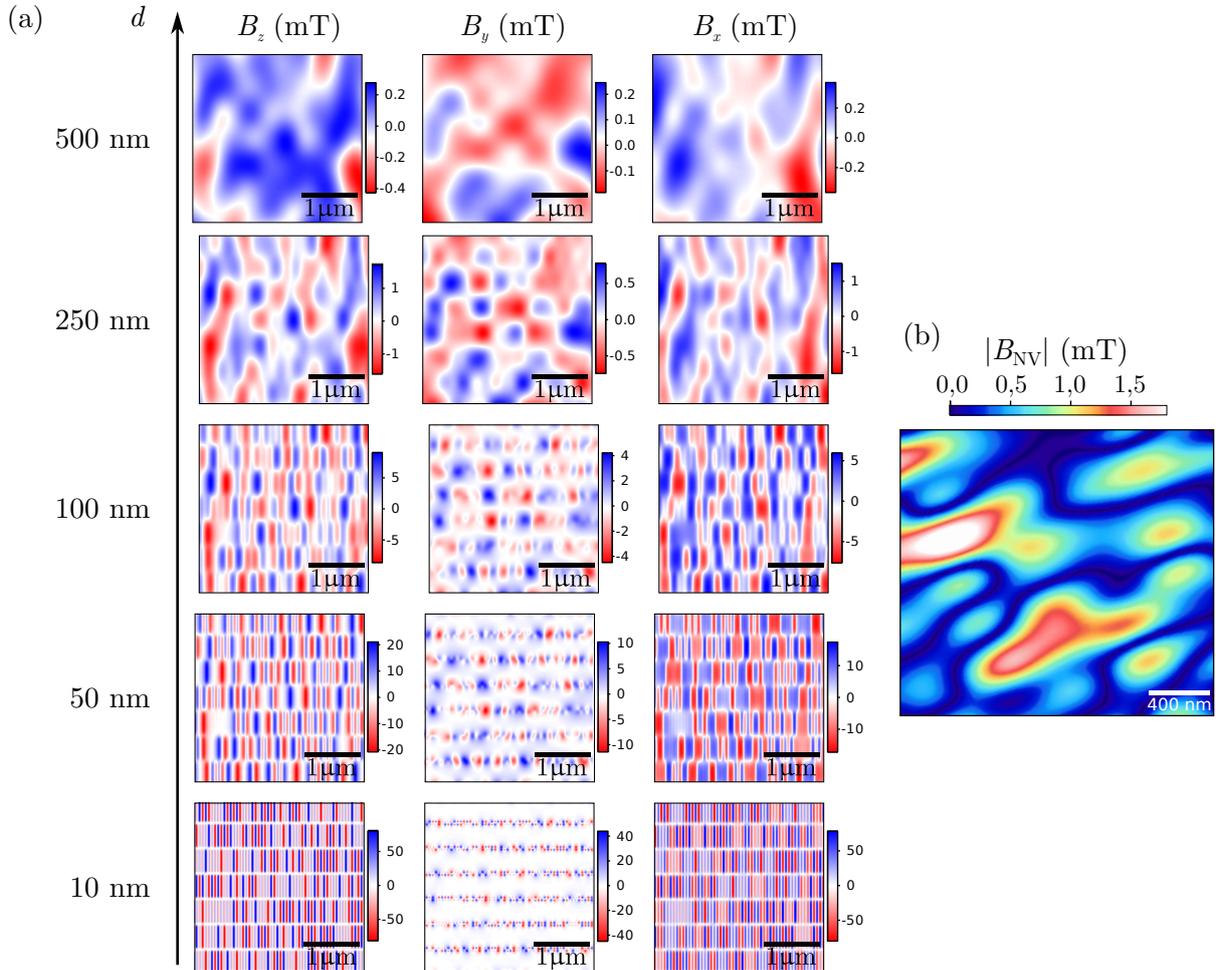


FIGURE 3.9 : (a) - Simulation du champ magnétique de fuite à différentes distances d du disque dur, pour une distribution aléatoire de bits magnétiques. La simulation utilise le modèle de disque dur présenté sur la figure 3.8-(c). Afin de minimiser les effets de bord le calcul est effectué sur une matrice de 500×500 bits dont les contributions sont sommées sur la fenêtre d'intérêt. Le matériau magnétique est modélisé par une aimantation à saturation tel que $\mu_0 M_s = 0,5$ T. (b) - Composante du champ magnétique à 250 nm du disque dur selon l'axe du centre NV utilisé expérimentalement dans la suite.

À une distance $d = 250$ nm, une distribution de champs magnétiques non triviale

est attendue, avec des motifs présentant une taille caractéristique de l'ordre de la centaine de nanomètres, correspondant à des amplitudes de champs magnétiques de l'ordre du millitesla. Ce type de distribution est idéal pour démontrer la capacité du magnétomètre à imager, de façon quantitative, une distribution de champs magnétiques, avec une résolution spatiale nanométrique. Dans cette perspective, nous détaillerons aux paragraphes 3.3.2 et 3.3.3, différentes méthodes d'imagerie magnétique et nous comparerons leurs performances.

Afin de tester le pouvoir séparateur de notre magnétomètre, nous chercherons par la suite à distinguer les bits magnétiques à l'échelle individuelle. Comme illustré sur la figure 3.9-(a), il est alors nécessaire, d'approcher la sonde magnétique à moins de 50 nm de la surface du disque dur. À cette distance l'amplitude du champ magnétique atteint plusieurs dizaines de milliteslas dans chaque direction x, y, z . La sonde magnétique ressentira ainsi irrémédiablement, une forte composante hors de l'axe du centre NV, conduisant à un mélange des états de spin $m_s = 0, \pm 1$. Nous avons expliqué dans le chapitre 1 (§ 1.2.3) que dans de telles conditions le contraste de la résonance magnétique diminue fortement, limitant ainsi le champ d'application du magnétomètre à centre NV. Nous chercherons, dans la dernière partie de ce chapitre (§ 3.3.4), à décrire une méthode d'imagerie magnétique toute optique, permettant de s'affranchir de cette limitation, afin de voir la signature magnétique des bits à l'échelle individuelle.

3.3.2 Enregistrement de lignes iso-champ magnétique

Dans ce paragraphe, la sonde magnétique est positionnée à une distance $d \approx 250$ nm de la surface du disque dur. Après avoir mesuré l'orientation du centre NV, suivant la méthode décrite au paragraphe 1.2.4, nous pouvons simuler l'amplitude du champ magnétique $|B_{\text{NV}}|$ selon l'axe du centre NV pour une distribution aléatoire de bits magnétiques. Cette simulation est présentée sur la figure 3.9-(b) pour la sonde magnétique utilisée dans la suite. Notons que le caractère aléatoire de la distribution de bits magnétiques ne permettra pas de comparaison directe avec les résultats expérimentaux. La simulation nous indique cependant la taille typique des motifs, ainsi que l'amplitude du champ attendue.

Afin d'obtenir facilement une information sur la distribution de champ magnétique, nous avons choisi d'utiliser, dans un premier temps, une technique adaptée de la résonance magnétique nucléaire, qui consiste à appliquer simplement un champ micro-onde de fréquence fixe ν . Ce champ micro-onde sera résonant avec la transition de spin du centre NV uniquement pour un champ magnétique tel que

$$B_{\text{NV}} = \pm \frac{1}{g\mu_B} \sqrt{(\nu - D)^2 - E^2}, \quad (3.2)$$

en vertu de la relation (1.4), donnée au chapitre 1.

À chaque fois que la sonde magnétique rencontre une zone correspondant à cette amplitude de champ magnétique, la micro-onde excite la transition de spin $m_s = 0 \leftrightarrow m_s = \pm 1$, entraînant une diminution du niveau de photoluminescence (Fig. 3.10-(a)). Ainsi, l'enregistrement, en chaque point de l'échantillon, de la photoluminescence du centre NV placé au bout de la pointe AFM devrait indiquer des zones sombres correspondant à des lignes iso-champ magnétique ("*iso-B*") dont l'amplitude $|B_{\text{NV}}|$ est déterminée par le choix de la fréquence du champ micro-ondes appliqué.

Cette méthode a été appliquée pour imager le champ de fuite à 250 nm du disque dur magnétique en appliquant une fréquence micro-onde résonante en champ magnétique nul. Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 3.10-(b). Comme attendu, cette image indique des zones sombres correspondant aux zones de champ magnétique nul. Pour réaliser une telle image, la photoluminescence du centre NV est enregistrée pendant 5 ms par pixel. Ainsi, cette méthode permet d'obtenir rapidement la forme générale de la distribution de champ magnétique, qui est en bon accord avec les simulations.

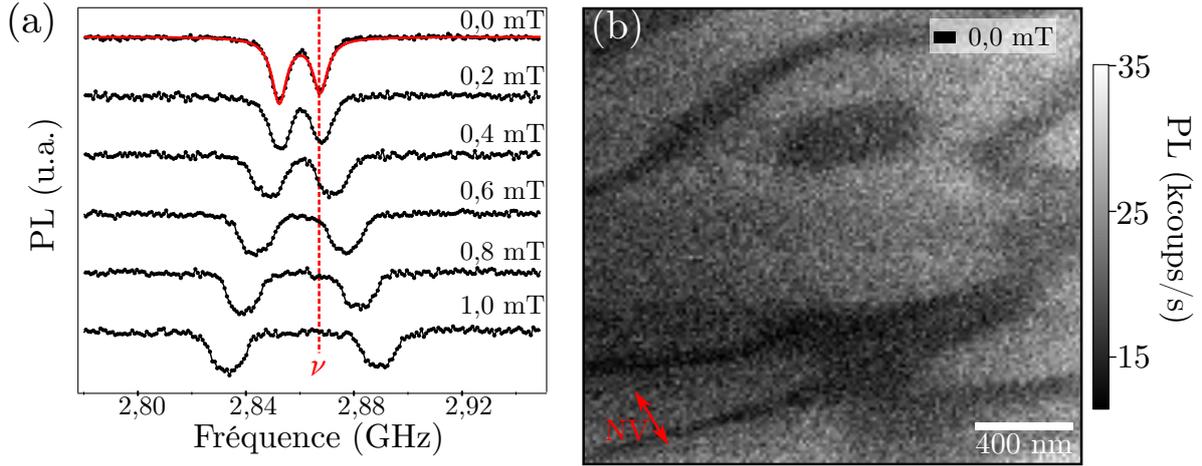


FIGURE 3.10 : *Mesure d'une ligne iso-champ magnétique. (a) - Spectres ESR d'un centre NV unique placé à l'extrémité de la pointe AFM pour différentes valeurs de champ magnétique. L'enregistrement d'une ligne iso-champ est réalisé en mesurant le signal de photoluminescence du centre NV, alors qu'un champ micro-onde de fréquence ν est appliqué en continu (ligne pointillée rouge). Cette micro-onde n'est résonante avec la transition de spin du centre NV, que pour une valeur donnée du champ magnétique, par exemple $|B_{NV}| = 0 \text{ mT}$. (b) - Image iso-B en plaçant la sonde magnétique à $d = 250 \text{ nm}$ du disque dur magnétique. Les zones sombres correspondent à un champ magnétique nul selon l'axe du centre NV, indiqué par la flèche rouge. Pour réaliser cette image, qui comporte $138 \times 150 \text{ pixels}$, la durée totale d'acquisition est de 100 secondes.*

Cependant, nous observons que le contraste de la ligne iso-B, varie au cours du balayage. En effet, comme cette image iso-B est obtenue simplement en intégrant des taux de comptage sur les photodétecteurs, la mesure est extrêmement sensible au bruit de fond optique. Or les échantillons magnétiques ont bien souvent une luminescence parasite non uniforme, qui conduit à la dégradation du contraste des images obtenues.

Cette limitation peut être aisément contournée en appliquant successivement le champ micro-onde à deux fréquences différentes ν_1 et ν_2 . Chacune de ces fréquences ν_i est résonante pour un champ magnétique

$$B_{NV}^i = \frac{1}{g\mu_B} \sqrt{(\nu_i - D)^2 + E^2} . \quad (3.3)$$

Nous enregistrons alors la différence de luminescence $S = \text{PL}(\nu_2) - \text{PL}(\nu_1)$ en chaque point de l'échantillon, afin d'éliminer le bruit de fond parasite. Ce signal sera donc positif dans

3. Réalisation du magnétomètre à centre coloré

les zones où le champ correspond à B_{NV}^1 , négatif, pour B_{NV}^2 , et nul pour toute autre valeur du champ, générant ainsi une carte comportant deux lignes iso-champ (Fig. 3.11-(a)). La mise en œuvre d'une telle technique d'imagerie, plutôt que de simplement effectuer la différence de deux images iso-B réalisées successivement, permet de s'affranchir des dérives mécaniques de notre dispositif, qui sont négligeables à l'échelle de l'acquisition d'un pixel, mais qui deviennent importantes à l'échelle de l'acquisition d'une image complète. Notons que les valeurs de champs des deux lignes iso-B peuvent, comme précédemment, être sélectionnées par un choix judicieux des fréquences ν_1 et ν_2 appliquées.

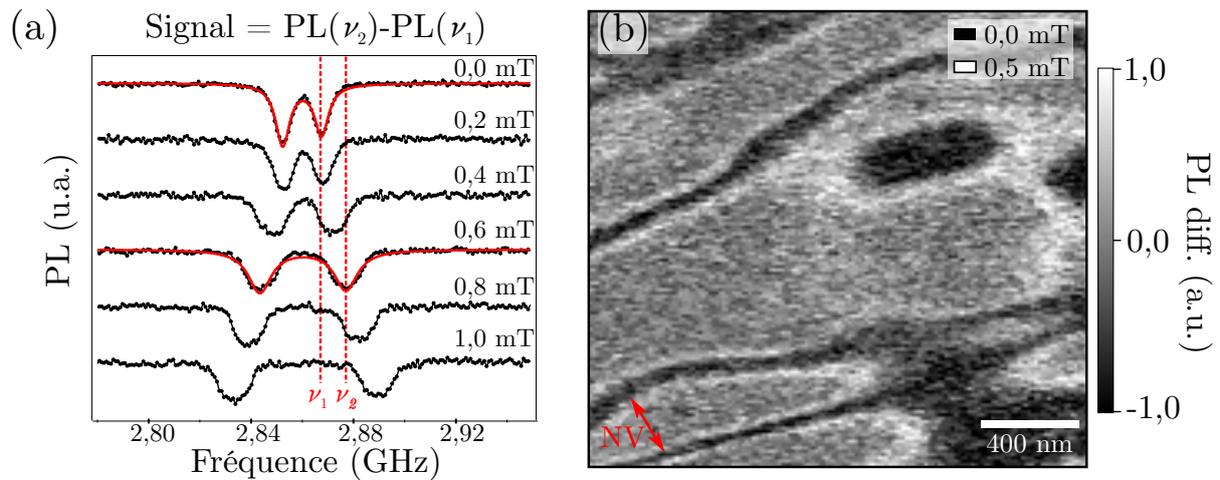


FIGURE 3.11 : Réalisation d'une image "double-iso-B". (a) - Un champ micro-ondes à deux fréquences successives ν_1 et ν_2 est appliquée (ligne pointillée rouge). Le signal $S=PL(\nu_1)-PL(\nu_2)$ est alors enregistré permettant d'obtenir deux lignes iso-champ magnétique, par exemple $|B_{NV}| = 0$ mT et 0,6 mT. (b) - Image double-iso-B réalisée dans les mêmes conditions que l'image iso-B de la figure 3.10-(b). Les zones sombre correspondent à un champ magnétique nul selon l'axe du centre NV (flèche rouge) et les claires à 0,5 mT. Chaque pixel correspond à une intégration de la photoluminescence pendant 60 ms, soit une durée totale d'acquisition de vingt minutes.

Nous avons utilisé ce mode d'imagerie, qui sera par la suite appelé "double-iso-B", afin d'imager la même zone du disque dur que précédemment, avec un temps d'acquisition de 60 ms par pixel. L'image obtenue pour des iso-B à champ nul, et à 0,5 mT, est présentée sur la figure 3.11-(b). On retrouve bien la distribution de la figure 3.10-(b), mais avec un contraste grandement amélioré, à la fois grâce à la suppression du bruit de fond, mais aussi, par l'augmentation du temps d'intégration.

Nous avons donc développé une première méthode d'imagerie magnétique performante, permettant d'obtenir rapidement la forme d'une distribution magnétique. Cependant, cette technique limite l'information à deux amplitudes données du champ magnétique. Une connaissance complète du champ magnétique en tout point d'une carte, peut s'avérer autrement plus intéressante. Nous avons donc cherché à développer une technique capable d'obtenir une telle image avec un temps d'acquisition raisonnable.

3.3.3 Suivi du champ magnétique en temps réel

Afin d'obtenir une cartographie quantitative d'un échantillon magnétique, sans enregistrer un spectre ESR complet en chaque point de la carte, nous avons développé une méthode inspirée du travail de Schoenfeld *et al.* [139], permettant de suivre en temps réel, l'amplitude du champ magnétique ressenti par le centre NV.

Le principe de cette méthode repose sur l'application d'une boucle de rétroaction sur les fréquences micro-ondes appliquées, afin de les asservir sur la fréquence de résonance de la transition de spin du centre NV, notée ν_0 . De telles techniques étaient initialement utilisées en RMN pour la détection de faibles déplacements chimiques [140].

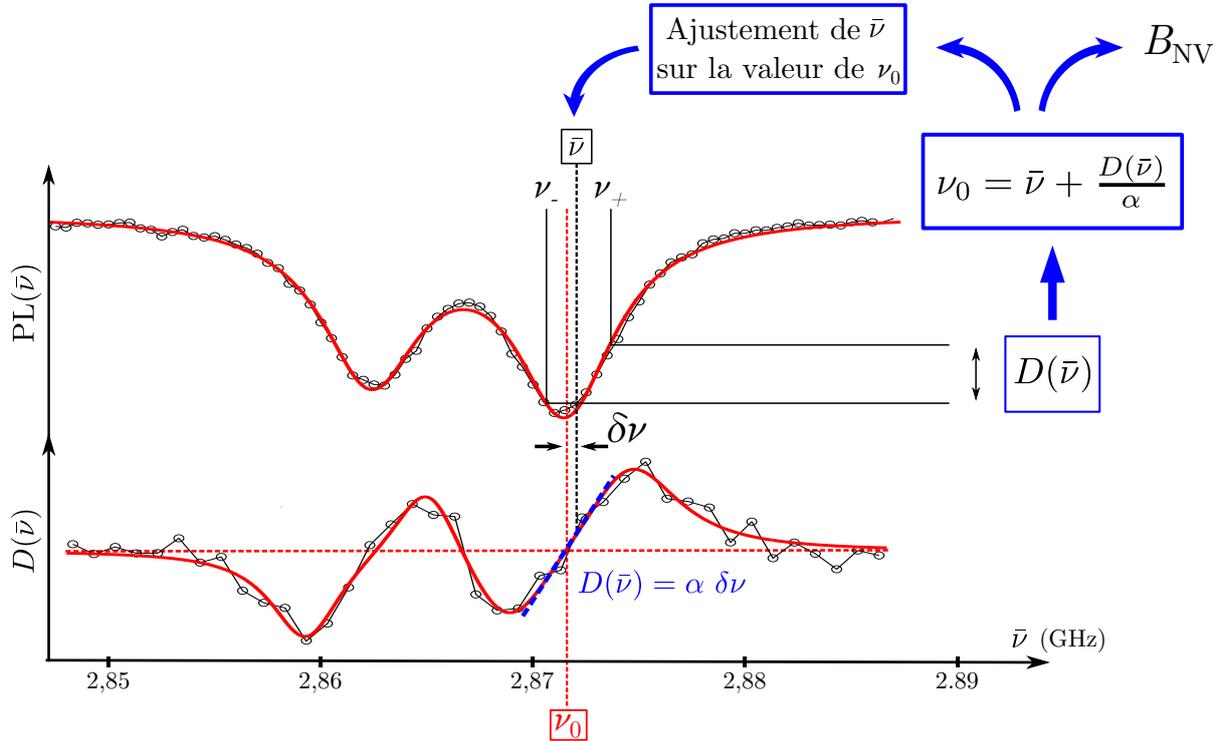


FIGURE 3.12 : Méthode de rétroaction sur la fréquence de résonance de spin du centre NV, permettant de faire du suivi de champ magnétique en temps réel. Deux fréquences ν_+ et ν_- , séparées par $\Delta\nu$, et centrées sur $\bar{\nu}$, sont appliquées successivement. La différence de photoluminescence $D(\bar{\nu}) = PL(\nu_+) - PL(\nu_-)$, ainsi obtenue, est enregistrée. Proche de la résonance, on a $D(\bar{\nu}) = \alpha \delta\nu$ (droite pointillée bleue), ce qui permet d'estimer la valeur de $\nu_0 = \delta\nu + \bar{\nu}$. De ν_0 , nous déduisons la valeur du champ magnétique ressenti par le centre NV. Les fréquences ν_+ et ν_- , sont modifiées de façon à imposer $\nu_0 = \bar{\nu}$. Ainsi, la boucle de rétroaction, comporte une mesure de la valeur de $D(\bar{\nu})$, et une correction des fréquences micro-ondes, de façon à suivre la valeur de ν_0 dans le temps.

Comme illustré par la figure 3.12, deux fréquences ν_+ et ν_- , séparées par $\Delta\nu$ fixé au début de l'expérience, sont appliquées successivement de façon analogue au cas de l'imagerie double-iso-B. La fréquence moyenne est notée $\bar{\nu} = (\nu_+ + \nu_-)/2$, et l'écart à la valeur de consigne $\delta\nu = \nu_0 - \bar{\nu}$. Nous nous intéressons alors à la différence de photoluminescence $D(\bar{\nu}) = PL(\nu_+) - PL(\nu_-)$. La figure 3.12 représente la fonction $D(\bar{\nu})$

3. Réalisation du magnétomètre à centre coloré

associée à un spectre ESR typique. Étant donné que $\Delta\nu \ll \bar{\nu}$, on a :

$$D(\bar{\nu}) \approx \Delta\nu \frac{dPL}{d\bar{\nu}}(\bar{\nu}) . \quad (3.4)$$

Ce signal peut être utilisé, comme un signal d'erreur, pour asservir la fréquence micro-onde moyenne $\bar{\nu}$ sur la fréquence de résonance ν_0 de la transition de spin du centre NV.

En effet, il est possible de linéariser $D(\bar{\nu})$ au voisinage de ν_0 , de telle sorte que

$$D(\bar{\nu}) \approx \alpha \times \delta\nu . \quad (3.5)$$

Le coefficient de proportionnalité α peut être déterminé expérimentalement en utilisant une courbe de calibration identique à celle présentée sur la figure 3.12. Ainsi, une mesure de la valeur de $D(\bar{\nu})$, α étant connu par ailleurs, permet d'accéder à la valeur de $\delta\nu$. Nous pouvons alors en déduire ν_0 , et par extension le champ magnétique ressenti par le centre NV. À la suite de cette mesure, les valeurs des fréquences ν_+ et ν_- sont corrigées, de façon à imposer $\delta\nu = 0$. Cette boucle de rétroaction permet donc de suivre la fréquence de résonance ν_0 du centre NV, et donc de mesurer en temps réel l'amplitude du champ magnétique.

Expérimentalement, la photoluminescence associée à chaque fréquence micro-onde est appliquée pendant 50 ms, soit un temps d'acquisition de 100 ms par pixel. Cette valeur est limitée ici, par le temps de réponse du synthétiseur micro-onde lors du changement de fréquence. Il serait alors possible de moduler les deux fréquences micro-ondes plus rapidement, en utilisant la combinaison de deux synthétiseurs micro-ondes.

Notons que cette boucle de rétroaction, ne fonctionne que pour des variations de champs magnétiques, engendrant des déplacements de la fréquence ESR ν_0 , inférieurs à la largeur Γ de la résonance de spin. En effet, comme le met en évidence la figure 3.12, si $\delta\nu > \Gamma$ alors $D(\bar{\nu}) = 0$. Ainsi, la mesure de $D(\bar{\nu})$ ne permet pas de discriminer entre le cas $\delta\nu > \Gamma$ et $\delta\nu = 0$ que nous souhaitons réaliser. Il n'est plus possible d'utiliser la boucle de rétroaction lorsque $\bar{\nu}$ se trouve hors de la résonance. Cet aspect limite donc l'utilisation de cette méthode de rétroaction à des gradients de champs faibles, comme nous le verrons dans le chapitre 4 (§ 4.3.4).

À l'aide, de cette technique il est bien sûr possible de suivre les résonances des deux raies ESR, en temps réel, en appliquant la technique décrite précédemment, successivement à chacune des raies. Cependant l'information contenue par une seule des raies est généralement suffisante (§ 1.2.3), auquel cas, nous nous limiterons à l'étude d'une seule des deux branches du spectre ESR, de façon à gagner en temps d'acquisition.

Afin de tester cette technique de rétroaction, nous avons, dans un premier temps, mesuré en temps réel le champ magnétique généré par une bobine alimentée par un courant sinusoïdal. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que nous étions en mesure de suivre un champ magnétique évoluant à la fréquence de 1 Hz, comme illustré par la figure 3.13.

La fiabilité de notre technique de suivi de la résonance de spin du centre NV, ayant ainsi été démontrée, nous l'avons appliquée à la mesure du champ magnétique de l'échantillon de disque dur. Ainsi, pour la même zone du disque dur que celle utilisée pour les mesures iso-B (figures 3.10 et 3.11), nous avons cherché à obtenir une information quantitative complète, sur la distribution du champ magnétique à 250 nm du disque dur. Un spectre ESR est enregistré sur le premier pixel de l'image, de façon à connaître la valeur

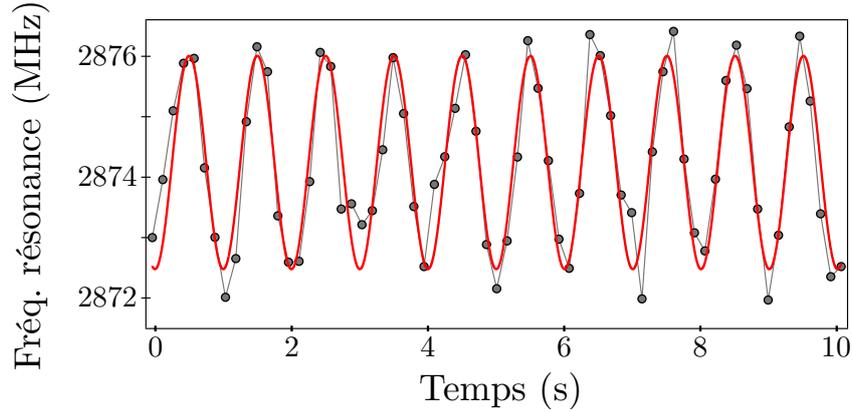


FIGURE 3.13 : Méthode de rétroaction utilisée pour suivre en temps réel le champ magnétique oscillant, généré par un courant sinusoïdal dans une bobine. Chaque point, correspond à une acquisition de 100 ms. La courbe rouge en trait plein, correspond à un ajustement des données expérimentales, qui fournit la fréquence d'oscillation du champ magnétique $f = 1$ Hz.

initiale de ν_0 . Puis, la boucle de rétroaction est activée lors du balayage de l'échantillon. Ainsi, en chaque pixel de l'image, une mesure de la fréquence de résonance est effectuée, grâce à une acquisition du signal $D(\bar{\nu})$ durant 110 ms. Nous avons ainsi obtenu, la carte magnétique présentée sur la figure 3.14-(b), en seulement 45 minutes. Nous retrouvons bien, les lignes iso-B obtenues précédemment (Fig. 3.14-(a)). Ce résultat réconfortant souligne donc l'efficacité et la fiabilité de notre méthode de rétroaction, pour l'imagerie magnétique. De plus, la carte obtenue est directement quantitative, et peut ainsi, être facilement comparée avec des simulations numériques. Nous observons un bon accord avec les simulations, aussi bien pour l'amplitude caractéristique du champ magnétique, que pour la forme générale des motifs. Bien sûr une comparaison exacte n'est pas possible étant donné le caractère aléatoire de la distribution de bits. Notons qu'aucune autre technique de magnéto-métrie permet d'imager une telle distribution magnétique avec une résolution spatiale nanométrique.

Cette première expérience nous permet de discuter de la résolution et de la sensibilité de notre magnétomètre. Si nous cherchons simplement à mesurer l'amplitude du champ magnétique, la résolution est donnée par la taille de la sonde. Pour le centre NV, celle-ci est définie par l'extension de la fonction d'onde de l'état de spin électronique qui est sub-nanométrique. Des coupes de la carte magnétique obtenue (Fig. 3.14-(b)), permettent de mettre en évidence des variations brusques du champ magnétique sur deux pixels consécutifs, et, d'affirmer que notre résolution spatiale est ici limitée par la taille des pixels (environ 13 nm).

Afin d'estimer la sensibilité de la mesure, nous avons estimé le bruit pixel à pixel. L'ensemble des données expérimentales est représenté par une matrice correspondant aux valeurs de champ magnétique en chaque pixel ($B_{i,j}$) de taille 138×150 . Nous pouvons alors définir le bruit moyen par :

$$\delta B^2 = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^{137} \sum_{j=1}^{150} \left(\frac{B_{i+1,j} - B_{i,j}}{2} \right)^2 + \sum_{i=1}^{138} \sum_{j=1}^{149} \left(\frac{B_{i,j+1} - B_{i,j}}{2} \right)^2 \right),$$

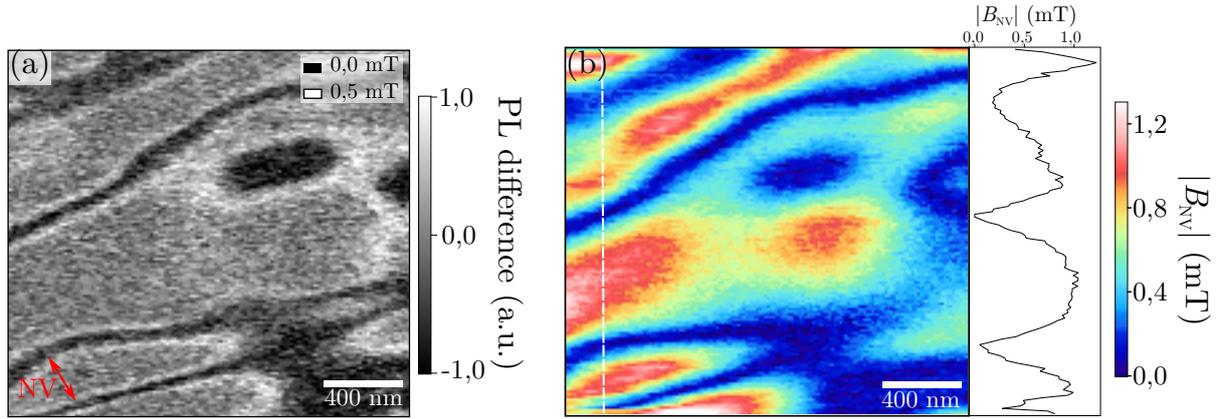


FIGURE 3.14 : (a) - Image de référence, identique à la figure 3.10, présentant les lignes iso-champ magnétique à 0 mT (noir) et 0,5 mT (blanc). La flèche rouge indique l'orientation du centre NV. (b) - Image quantitative de la distribution de champs magnétiques de la même zone que (a), en utilisant la méthode de rétroaction sur la fréquence de résonance du centre NV. Le signal est enregistré pendant 110 ms par pixel, correspondant à un temps d'acquisition total de l'image de 45 minutes. L'insert à droite représente une vue en coupe de (b) selon la ligne pointillé blanche.

où N est le nombre de termes intervenant dans la sommation. Nous obtenons de cette façon une valeur $\delta B \approx 27\mu\text{T}$. En tenant compte du temps d'intégration $\Delta t = 110$ ms nous obtenons alors une sensibilité $\eta_{\text{exp}} = \delta B \sqrt{\Delta t} \approx 9\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$, en bon accord avec une mesure limitée par le bruit de photons (Cf. équation (3.1)).

Ainsi, nous avons mis en évidence, que notre système expérimental est bien adapté à l'imagerie de distribution de champs magnétiques avec une résolution nanométrique, et que les propriétés énoncées de façon théorique sur sa sensibilité et sa résolution spatiale sont effectivement observées expérimentalement. De plus, nous avons introduit une méthode de rétroaction sur la fréquence de résonance du centre NV, permettant d'obtenir des cartes quantitatives de champs magnétiques pour un temps d'intégration raisonnable. En effet, réaliser la même image en enregistrant un spectre ESR complet à chaque pixel, aurait nécessité un temps d'acquisition près de cent fois plus long.

Il s'agit là, de la première preuve de principe de magnétométrie à balayage, fondée sur la résonance de spin d'un centre NV.

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici, uniquement à l'imagerie de la distribution de champs magnétiques sans évaluer le pouvoir séparateur de notre instrument. En effet, le champ de fuite généré par des objets magnétiques de taille nanométrique, décroît rapidement avec la distance, si bien qu'une sonde placée trop loin de l'échantillon, sera incapable de distinguer ces objets à l'échelle individuelle. Ainsi, le pouvoir séparateur d'un magnétomètre est limité par sa résolution intrinsèque, c'est à dire sa taille, mais aussi par la distance minimale à laquelle il est possible d'approcher la sonde de champs magnétiques de l'échantillon. Cet aspect devient évident dans le cas du disque dur, puisque les simulations mettent en évidence, que les "bits" magnétiques peuvent être distingués

à l'échelle individuelle, à condition que la distance au disque dur soit inférieure à 50 nm. L'imagerie d'une telle structure, qui constitue un test du pouvoir séparateur de notre magnétomètre, est l'objet du prochain paragraphe.

3.3.4 Limite des champs forts

Afin de pouvoir imager les bits magnétiques à l'échelle individuelle, il est donc nécessaire d'approcher le centre NV au plus près de la surface du disque dur. Cependant, les champs magnétiques alors mis en jeu sont de l'ordre de plusieurs dizaines de milliteslas. Nous avons vu dans le premier chapitre (§ 1.2.3), que pour des champs magnétiques de cette intensité, non parfaitement alignés avec le centre NV, l'axe de quantification du centre NV n'est plus donné par son axe de symétrie, et par conséquent, le nombre quantique m_s n'est plus adapté à la description du système. En effet, l'axe de quantification est alors imposé par le champ magnétique extérieur, et les états propres de l'Hamiltonien correspondent à des superpositions des états $m_s = 0, \pm 1$, que l'on peut donc écrire

$$|\alpha_i\rangle = \sum_{m_s=-1}^{+1} \alpha_s^i |m_s\rangle .$$

Une des conséquences importantes de ce changement, est qu'il n'est plus possible de détecter optiquement la résonance de spin du centre NV. Cet effet est souligné par la figure 3.15-(a), qui présente le contraste de la détection optique des spectres ESR d'un centre NV, en fonction de l'amplitude d'un champ magnétique appliqué avec un angle $\theta = 74^\circ$ par rapport à son axe. Le détail du modèle, permettant d'ajuster ces données, ne sera pas détaillé dans le cadre de cette thèse, mais peut être trouvé dans la référence [66]. Nous observons alors, qu'au-delà de quelques dizaines de milliteslas, le contraste ESR chute fortement, et qu'il n'est donc plus possible d'extraire d'information sur la distribution de champs magnétiques de cette façon. Ainsi, lorsque le centre NV est approché à quelques dizaines de nanomètres du disque dur, dans l'espoir de faire une image magnétique des bits, nous constatons effectivement que le contraste ESR est extrêmement faible. Il n'est donc pas envisageable, dans cette situation, d'utiliser les méthodes d'imagerie magnétique développées précédemment.

Cependant cette diminution du contraste ESR s'accompagne d'une chute de la photoluminescence globale du centre NV [69]. En effet, la présence d'une forte composante $B_\perp = \sqrt{B_X^2 + B_Y^2}$ du champ magnétique orthogonal au centre NV, est responsable d'un mélange des états de spin électronique $|m_s\rangle$ du centre NV, qui conduit aux états propres $|\alpha_i\rangle$. Ce mélange des états, accroît le taux de croisement intersystème, et favorise donc les désexcitations non radiatives à travers l'état métastable. Ainsi, la photoluminescence du centre NV décroît avec l'amplitude du champ magnétique appliqué. Une description détaillée de ce phénomène peut être trouvée dans la référence [66]. Cet effet peut être vérifié expérimentalement, en enregistrant la photoluminescence d'un centre NV en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué (Fig. 3.15-(b)). Ainsi, la perte de signal ESR, s'accompagne aussi d'une chute de photoluminescence de plus de 30%.

Cette chute de la photoluminescence du centre NV peut alors être utilisée pour imager les zones de forts champs magnétiques. La figure 3.16 présente une simulation du champ orthogonal B_\perp au centre NV utilisé dans la suite, à 30 nm du disque dur. Il apparaît

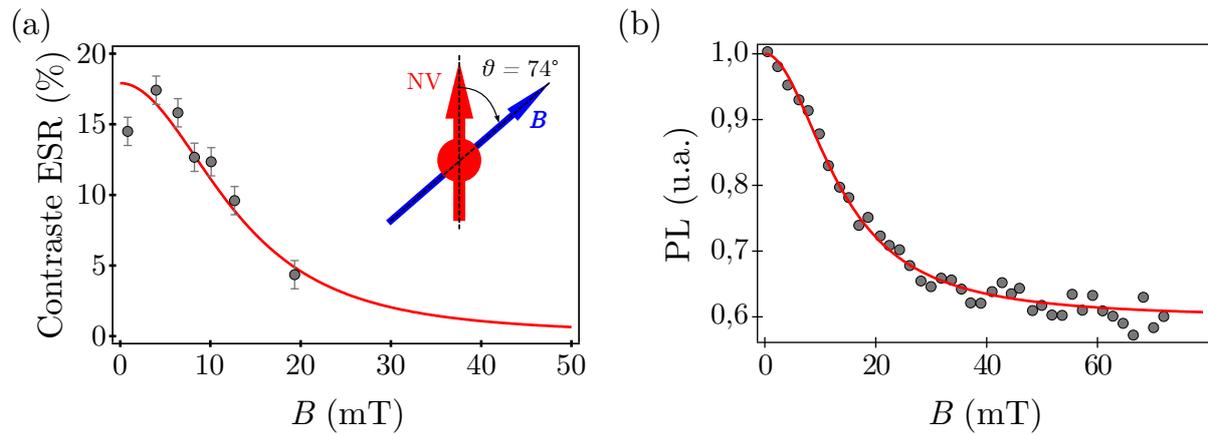


FIGURE 3.15 : *Effet d'un champ hors axe sur le centre NV. (a) - Contraste optique de la résonance magnétique du centre, en fonction du champ magnétique lorsque le champ fait un angle de 74° avec le centre NV. (b) - Photoluminescence d'un centre NV dans un diamant massif en fonction de l'amplitude du champ appliqué, pour un champ appliqué avec un angle de 55° par rapport à l'axe du centre NV. Les courbes rouges en traits pleins correspondent à un modèle qui ne sera pas détaillé dans le cadre de cette thèse mais qui est disponible dans la référence [66].*

alors clairement que ce champ varie entre 0 et plusieurs dizaines de mT. Des variations importantes de l'intensité de photoluminescence du centre NV sont attendues, entre les zones de champ nul, et celles de champ maximal.

Nous avons donc positionné le centre NV à quelques dizaines de nanomètres du disque dur. La photoluminescence du centre NV est alors enregistrée pendant 10 ms par pixel, alors qu'aucun champ micro-ondes n'est appliqué.

L'image ainsi obtenue est présentée sur la figure 3.16-(b). Comme attendu, des zones de plus faible luminescence apparaissent, ordonnées selon la matrice de "bits". L'orientation du centre NV est mesurée dans le plan du disque dur, selon la flèche blanche dans la figure 3.16-(b). La présence de ces bandes sombres s'explique alors par un fort champ magnétique orthogonal au centre NV. Ce champ magnétique est généré entre deux bits de valeurs opposées. Ce mode d'imagerie permet donc d'imager l'inversion des bits magnétiques du disque dur. Il est alors possible d'interpréter la vue en coupe de la figure 3.16-(b), comme correspondant à un enchaînement de bits 001100, comme schématisé sur la figure 3.16-(c), étant donné que la distance entre deux zones noires est de l'ordre de la largeur de deux bits (110 nm).

Nous avons donc mis en évidence, que lorsque les champs magnétiques mis en jeu sont supérieurs à une dizaine de millitesla, le contraste optique de la détection de l'ESR devient faible, rendant caduque toutes les techniques d'imagerie magnétique présentées auparavant. Il s'agit ici d'une limitation de la magnétométrie à centre NV. Cependant, nous avons aussi démontré que même dans ce régime des forts champs magnétiques, il reste possible de faire de l'imagerie magnétique. Cette méthode est alors uniquement optique, et permet de tirer facilement des informations sur un système magnétique, bien

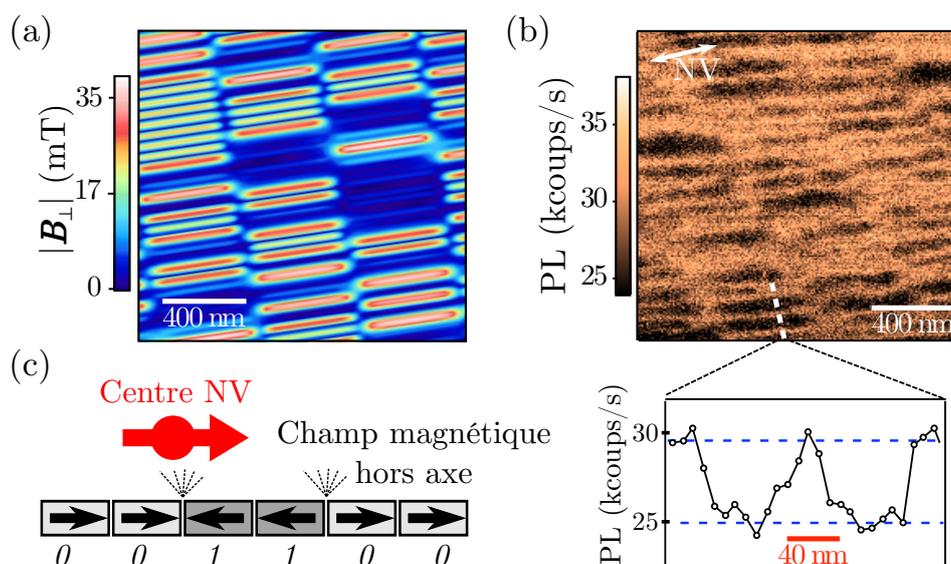


FIGURE 3.16 : *Imagerie en champs forts. (a) - Simulation du champ magnétique orthogonal au centre NV à une distance de 30 nm. (b) - Image de photoluminescence obtenue en balayant le disque-dur en-dessous du centre NV. La flèche blanche indique l'orientation du centre NV. L'insert correspond à une vue en coupe selon la ligne pointillée blanche. Deux zones sombres, séparées par 110 nm, sont visibles. (c) - Schéma explicatif du principe de l'imagerie en champs forts. La séquence de "bits" magnétiques correspond à la séquence observée dans le cas de la coupe (b).*

qu'elle soit non quantitative, et moins sensible que la méthode standard reposant sur la détection optique de l'ESR.

3.4 Conclusion

Nous avons donc démontré que l'utilisation d'un polymère cationique, permet de fonctionnaliser efficacement la pointe d'un AFM avec un nanodiamant contenant un centre NV unique ; ce qui permet la réalisation d'une sonde magnétique atomique, selon la proposition faite dans le premier chapitre de cette thèse. Nous avons alors démontré différentes techniques d'imagerie magnétique utilisant ce magnétomètre à balayage, et isolé deux régimes importants de la magnétométrie à centre NV :

- Pour des champs d'amplitude inférieure à 10 mT, il est possible d'obtenir des cartes quantitatives de champs magnétiques, avec une sensibilité meilleure que $10 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$, et une résolution spatiale nanométrique.
- Pour des champs au-delà de 10 mT, l'information n'est plus quantitative, mais il est possible d'imager les zones de champs forts, par une méthode tout optique. Cette méthode nous a permis d'isoler les bits magnétiques individuels d'un disque dur.

Nous avons donc démontré une preuve de fonctionnement de la magnétométrie à centre NV. Ce magnétomètre à balayage sera utilisé dans la chapitre suivant pour imager des structures d'aimantation de type "vortex" dans des plots ferromagnétiques.

4

Imagerie de vortex magnétiques dans des films fins ferromagnétiques

Sommaire

4.1	Introduction	91
4.2	Micromagnétisme et vortex magnétique	93
4.2.1	Théorie micromagnétique	93
4.2.2	Structures vortex dans les films ferromagnétiques	94
4.2.3	Imagerie de structures nanomagnétiques	95
4.3	Imagerie du champ de fuite d'un vortex carré à l'aide d'un magnétomètre à centre NV	99
4.3.1	Champ de fuite d'un vortex magnétique	99
4.3.2	Réalisation de vortex magnétiques	103
4.3.3	Imagerie vectorielle du champ de fuite.	104
4.3.4	Imagerie quantitative d'un vortex magnétique	107
4.3.5	Structure inhabituelle à quatre vortex magnétiques.	108
4.4	Cœur de vortex magnétique	110
4.4.1	Détection du cœur de vortex	110
4.4.2	Polarité et chiralité du vortex magnétique	111
4.5	Conclusion	113

4.1 Introduction

Imager le magnétisme, notamment aux échelles nanométriques, présente un intérêt majeur aussi bien pour la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu à ces échelles, que pour le développement d'applications innovantes. En effet, la maîtrise du magnétisme dans des systèmes de petite taille a permis l'émergence de nouvelles technologies, en particulier pour le stockage magnétique de l'information et pour l'électronique de spin (“*spintronique*”) [141–143]. L'étude de tels systèmes nécessite, en parallèle, le développement de nouvelles techniques d'imagerie du magnétisme, toujours plus performantes [1, 3]. Il reste néanmoins compliqué d'obtenir une technique à la fois flexible, sensible, quantitative, et présentant une résolution spatiale nanométrique, tout en induisant peu de perturbations sur l'échantillon étudié.

Nous avons montré au cours des chapitres précédents que la magnétométrie à centre NV répond favorablement à l'ensemble de ces critères. Elle pourrait donc se révéler utile pour l'imagerie de structures magnétiques, avec l'opportunité d'apporter une information nouvelle comparativement à ce qui est obtenue avec les techniques usuelles, telles que la microscopie à force magnétique.

Dans ce chapitre, nous utiliserons le magnétomètre à centre NV, pour imager des micro-structures magnétiques modèles afin, notamment, de souligner les avantages d’une telle technique, mais aussi ses limitations. Nous nous intéresserons en particulier à un objet emblématique du micromagnétisme : le *vortex magnétique*.

Dans les matériaux ferromagnétiques massifs l’aimantation se structure en domaines d’aimantation uniforme, séparés par de fines parois de domaine, comme schématisé sur la figure 4.1-(a). À l’opposé, pour des particules ferromagnétiques de taille nanométrique, l’aimantation est généralement uniforme dans l’ensemble de la particule (Fig. 4.1-(b)). Il est alors intéressant de se pencher sur le cas intermédiaire, de plots ferromagnétiques de taille micrométrique, pour lesquels, une distribution d’aimantation dite “*vortex*” est observée. Cette structure possède une aimantation tournante dans le plan du plot, à l’exception de son centre où l’aimantation sort de ce plan, sur une zone appelée “*cœur de vortex*”. Un exemple de structure d’aimantation vortex est présenté sur la figure 4.1-(c). Ce cœur de vortex est particulièrement intéressant étant donnée sa faible taille (~ 10 nm) et, la richesse de sa dynamique. Mais cette faible taille le rend aussi extrêmement difficile à observer. En effet, très peu de techniques d’imagerie magnétique possède la résolution nécessaire pour l’imager de façon directe. Son étude se révèle donc être un excellent test des caractéristiques du magnétomètre à centre NV, en particulier de sa résolution spatiale et de sa sensibilité.

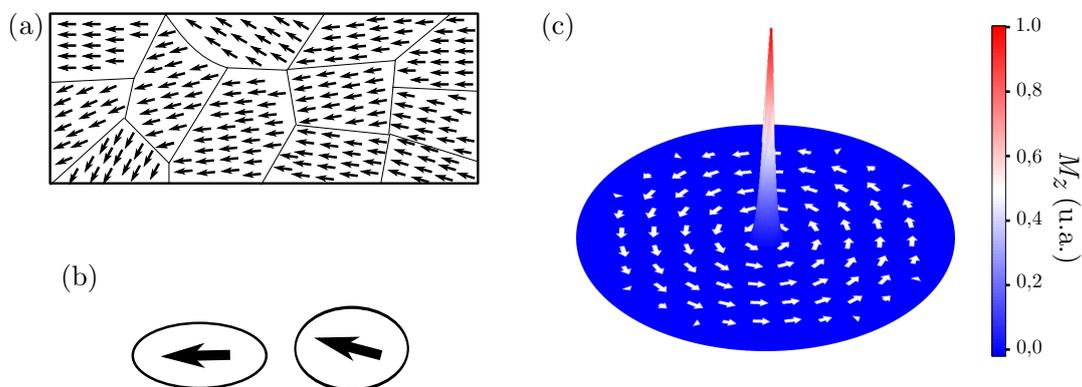


FIGURE 4.1 : Différents types de structure d’aimantation dans les matériaux ferromagnétiques. (a) - Structure de domaine dans un matériau massif. (b) - Aimantation uniforme dans des nanoparticules. (c) - Structure de type “vortex magnétique” dans un disque de 500 nm de diamètre et 20 nm d’épaisseur.

Au cours de ce chapitre, nous décrirons, dans un premier temps, les concepts du micromagnétisme conduisant à l’existence de vortex magnétiques, ainsi que des techniques expérimentales qui ont permis jusqu’ici d’imager de telles structures (§ 4.2). Puis, nous étudierons ensuite, à l’aide du magnétomètre à centre NV le champ de fuite issu d’une structure vortex de forme carrée (§ 4.3). Enfin, nous réaliserons l’image du cœur de ce vortex. Ainsi, les propriétés de notre magnétomètre pourront pleinement être discutées (§ 4.4).

4.2 Micromagnétisme et vortex magnétique

4.2.1 Théorie micromagnétique

Le magnétisme dans les matériaux ferromagnétiques résulte essentiellement de l'interaction entre les électrons qu'ils contiennent. Ainsi, pour déterminer les propriétés magnétiques d'un échantillon donné il est nécessaire de recenser les différentes interactions agissant sur les spins électroniques en présence, ainsi que les énergies qui leurs sont associées.

- La présence d'un champ magnétique externe favorise l'orientation des spins selon l'axe de ce champ. Ce phénomène est associé à une énergie dite *Zeeman*, notée E_Z .
- Chaque spin crée localement un champ magnétique, qui influence ces proches voisins, et qui dans les matériaux ferromagnétiques tend à aligner les spins entre eux. Cet effet est traduit par une *énergie d'échange*, notée E_X , dont l'intensité est caractérisée par une constante d'échange A , propre au matériau considéré.
- La distribution complète de spin génère, elle aussi, un champ magnétique, dont l'effet se traduit par une *énergie démagnétisante* E_d , qui favorise les distributions générant peu de charges magnétiques.
- Enfin, d'autres énergies peuvent jouer un rôle important, notamment l'énergie d'anisotropie. Cependant, dans le cadre de cette thèse nous nous intéresserons principalement aux trois énergies citées précédemment, puisqu'elles seront en général prépondérantes dans les structures que nous étudierons par la suite. Notons qu'une description plus complète de ces interactions, et du micromagnétisme en général, est disponible dans la référence [1]

Pour décrire complètement l'aimantation d'une structure magnétique, il est alors envisageable d'effectuer un traitement quantique du problème visant à trouver la configuration minimisant l'énergie totale du système, en vertu du principe variationnel. Cependant pour un système de taille mésoscopique le nombre d'électrons mis en jeu est trop grand pour réussir un calcul dans un temps raisonnable. La théorie micromagnétique, dont le formalisme a été introduit par Brown dans les années 40 [144], permet alors de traiter ce problème en considérant une aimantation continue \mathbf{M} , moyenne volumique des contributions des spins. Les contributions des énergies présentées précédemment sont alors prises en compte à travers l'introduction d'un *champ magnétique effectif* [1].

La dynamique d'un moment magnétique \mathbf{m} placé dans un champ magnétique \mathbf{H} est régie par l'équation de Bloch

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma\mathbf{H} \wedge \mathbf{m} , \quad (4.1)$$

où γ le rapport gyromagnétique des électrons dans le matériau considéré. Cette équation indique que le moment magnétique effectue un mouvement de précession autour du champ magnétique. Pour un système réel il est nécessaire de tenir compte des imperfections du matériau qui induisent un amortissement du mouvement de précession. Nous introduisons alors, de façon phénoménologique, une constante d'amortissement α [145, 146]. De cette façon, il est possible de décrire la dynamique de l'aimantation dans la cadre du

micromagnétisme par l'équation de de Landau–Lifshitz–Gilbert, souvent abrégée LLG :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{H}_{\text{eff}} \wedge \mathbf{M} + \alpha \mathbf{M} \wedge \frac{d\mathbf{M}}{dt}. \quad (4.2)$$

Les différentes énergies décrites précédemment, qui influent sur l'aimantation, sont donc introduites à travers le terme de champ effectif $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_Z + \mathbf{H}_X + \mathbf{H}_d + \dots$, où \mathbf{H}_Z , \mathbf{H}_X et \mathbf{H}_d sont les champs magnétiques effectifs associés respectivement aux énergies Zeeman, d'échange et démagnétisante.

La résolution de cette équation permet donc d'obtenir la distribution d'aimantation stable associée à une structure ferromagnétique donnée. Cependant, comme cette équation est non locale et n'a pas de solution analytique, il est nécessaire de s'y atteler à l'aide de méthodes numériques. C'est alors souvent une résolution par éléments finis qui est utilisée pour en venir à bout. C'est d'ailleurs la méthode que nous utiliserons dans la suite.

4.2.2 Structures vortex dans les films ferromagnétiques

Avant même de débiter tout calcul, il est possible de déterminer quelques distributions magnétiques intéressantes, simplement en comparant l'intensité des différentes énergies mises en jeu. Ainsi, pour un matériau ferromagnétique massif, l'énergie libre totale est minimisée à travers l'apparition de domaines dit de “Weiss” dans lesquels l'aimantation est uniforme. Ces différents domaines sont alors séparés par des parois de domaine. En effet, l'existence d'un seul domaine d'aimantation uniforme dans l'ensemble de la structure, n'est pas favorisé puisque l'énergie démagnétisante serait alors trop importante. Un exemple d'une telle distribution magnétique est présenté schématiquement sur la figure 4.1-(a).

Dans le cas d'une nanoparticule de taille inférieure à la centaine de nanomètres, l'énergie d'échange devient prépondérante sur l'énergie démagnétisante, entraînant ainsi une aimantation uniforme de la particule (Fig. 4.1-(b)).

Enfin, dans le cas particulier d'un film fin contenant des structures ferromagnétiques micrométriques, l'énergie démagnétisante et l'énergie d'échange sont du même ordre de grandeur, conduisant à une aimantation tournante dans le plan. Bien sûr, afin d'éviter une configuration présentant des spins antiparallèles, il est important, qu'au centre de la structure, l'aimantation sorte du plan du film. Cette distribution, souvent appelée *vortex magnétique*, par analogie avec les vortex hydrostatiques, est représentée dans le cas d'un disque de 500 nm de rayon et 10 nm d'épaisseur sur la figure 4.1-(c). Le *cœur* du vortex, c'est à dire la région sur laquelle l'aimantation n'est plus dans le plan du film, a une taille caractéristique r_0 , telle que $r_0 = 1,32\Lambda$, où $\Lambda = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}}$ est la longueur d'échange. Dans cette équation, A est la constante d'échange, et M_s l'aimantation à saturation du matériau considéré. Cette longueur caractéristique varie peu d'un matériau ferromagnétique à l'autre, et vaut environ 5 nm pour le $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$. Notons que pour des films plus épais, la taille du cœur est plus importante au centre de la structure qu'au niveau de sa surface. Cet effet “*tonneau*” a été récemment mis en évidence expérimentalement [147].

Cette faible taille, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, fait donc du cœur de vortex l'objet le plus petit du micromagnétisme. Il se révèle, à ce titre, comme un objet d'étude particulièrement intéressant en soi. La combinaison de sa faible taille et de la stabilité

de sa configuration en fait, de plus, un système prometteur pour le stockage non volatile de l'information magnétique, tel que pour des mémoires de type MRAM qui permettent de conserver l'information magnétique même en l'absence d'alimentation électrique [148–150]. L'étude de la dynamique du cœur du vortex à également attiré beaucoup d'intérêt au cours des dernières années [151–153], que ce soit d'un point de vue purement fondamental, ou bien pour des applications dans lesquelles, utilisés dans des nano-oscillateurs à moment de spin (*STNO* pour *Spin Torque Nano Oscillators*), le cœur de vortex permettrait la génération ou la détection de champs micro-ondes [154–156]. De façon plus anecdotique, des applications médicales ont aussi été démontrées [157].

Ces structures d'aimantation présentent donc un intérêt important, et bien que prédites dès les années 30 [158, 159], leur observation est bien plus récente. En particulier l'observation directe du cœur de vortex, qui renferme les informations les plus intéressantes, n'a pu être réalisée qu'au début des années 2000 en raison de sa très faible taille [141]. L'étude de cette structure reste donc d'actualité, et la détection directe du cœur de vortex reste un challenge puisqu'elle n'a été obtenue que par un nombre restreint de techniques. Nous détaillerons dans le paragraphe suivant, les techniques existantes permettant de détecter le cœur d'un vortex magnétique.

4.2.3 Imagerie de structures nanomagnétiques

Afin d'imager la distribution magnétique d'une nanostructure, deux approches sont envisageables. Il est possible d'imager directement l'aimantation en faisant interagir des particules avec l'échantillon, ou alors, de simplement s'intéresser au champ de fuite au-dessus de l'échantillon. Nous ne chercherons pas ici à donner une présentation exhaustive des techniques d'imagerie magnétique existantes, mais simplement à discuter différentes approches possibles et leurs caractéristiques principales. De plus amples détails pourront être trouvés dans les références [1] et [3].

Mesure de l'aimantation

L'idée naturelle pour déterminer la structure magnétique d'un échantillon consiste à mesurer directement son aimantation \mathbf{M} . Pour cela, il est nécessaire d'envoyer des particules qui vont interagir avec cette aimantation. Les particules mises en jeu peuvent, par exemple, être des photons ou des électrons. Ainsi des structures de type vortex ont été observées par microscopie Kerr magnéto-optique (MOKE). Cette technique profite du fait que la polarisation des photons incidents subit une rotation dont l'angle est lié à la direction de l'aimantation. L'avantage des techniques magnéto-optique réside dans l'opportunité d'utiliser des méthodes de type pompe-sonde pour étudier des dynamiques femtosecondes (Fig. 4.2-(a)) [160]. Par contre, la résolution spatiale est limitée par la diffraction optique, et ne permet pas d'imager des domaines magnétiques de tailles inférieures à $0,15 \mu\text{m}$. Il n'est donc pas envisageable d'imager de façon directe le cœur d'un vortex magnétique par microscopie Kerr magnéto-optique.

La résolution peut être améliorée en utilisant des électrons en transmission. Ces électrons sont déviés par la force de Lorentz dans les zones de forts flux magnétiques. Cette technique permet donc de déterminer aisément le sens de rotation d'un vortex (Fig. 4.2-(b)) [161]. Cependant, les images obtenues ne sont pas facilement interprétables. Par

exemple, le point au centre des disques dans l'image de la figure 4.2-(b), ne correspond pas, à proprement parler, au cœur de vortex, mais au fait que les électrons aient été concentrés au centre de la structure par l'aimantation tournante.

Les seules techniques qui ont vraiment permis de détecter de façon directe l'aimantation du cœur de vortex sont la microscopie à rayons X [147, 162] et le microscope à effet tunnel polarisé en spin (SP-STM) [163].

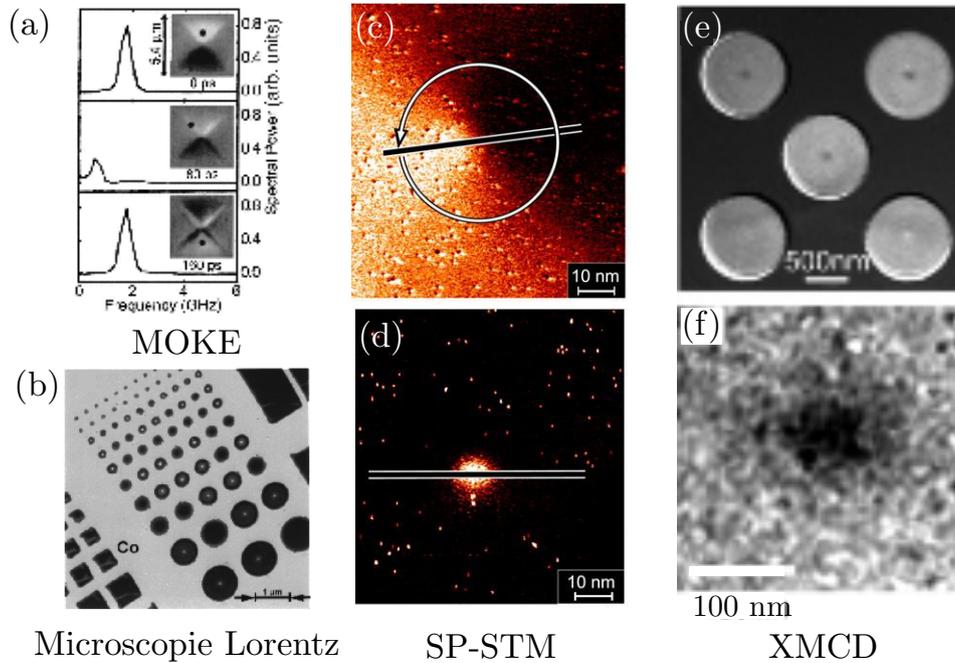


FIGURE 4.2 : *Imagerie de vortex magnétique par différentes techniques sensible à l'aimantation. (a) - Image MOKE d'un vortex carré, d'après [160]. (b) - Image de vortex par microscopie Lorentz, d'après [161]. (c) et (d) - Images d'un vortex ovoïde avec un STM polarisé en spin. Un choix adéquat de la pointe du STM permet d'imager l'aimantation dans le plan (c) ou hors du plan (d). Images d'après [163] (e) - Image par rayons X, XMCD, d'un vortex circulaire. (f) - zoom de (e). Images d'après [147].*

Il existe plusieurs méthodes d'imagerie magnétique basées sur l'utilisation des rayons X. Pour la détection du cœur de vortex c'est généralement des méthodes utilisant le dichroïsme circulaire des rayons X (XMCD pour "X-ray Magnetic Circular Dichroism") qui sont utilisées. L'absorption d'un photon X polarisé circulairement dans un matériau magnétique est proportionnelle à la projection de son vecteur d'onde sur le vecteur aimantation [164]. Il est ainsi possible d'obtenir une image magnétique en soustrayant la transmission à travers l'échantillon magnétique de rayons X polarisés circulairement droit et circulairement gauche (Fig. 4.2-(e) et (f)). Cette technique possède une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de nanomètres [147], ainsi qu'une résolution temporelle inférieure à la centaine de picosecondes [162]. Cependant, notons que sa mise en œuvre nécessite d'avoir accès à un synchrotron.

Le SP-STM, quant à lui, permet d'atteindre une résolution spatiale atomique et permet d'imager, selon la configuration de l'expérience, les composantes de l'aimantation dans le plan (Fig. 4.2-(c)) ou hors du plan (Fig. 4.2-(d)). Cette technique utilise une

couche de matériau antiferromagnétique déposée sur la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM) de façon à ce que les électrons soient polarisés lors de leur passage dans la pointe. Le courant tunnel dépend alors de la direction de l'aimantation du matériau ferromagnétique sondé. Il est ainsi possible d'imager l'aimantation d'un échantillon, à l'échelle d'un atome unique, par une mesure de courant tunnel [165]. En contrepartie, le système expérimental est d'une complexité extrême, nécessitant de travailler sous ultra vide et à très basse température.

Finalement si la mesure de l'aimantation d'un échantillon magnétique est certainement la méthode la plus puissante pour saisir sa structure magnétique, et qu'elle permet, de surcroît, d'atteindre des résolutions spatiales nanométriques, les techniques mises en jeu sont souvent d'une grande complexité. De plus, la nécessité d'envoyer des particules pour interagir avec l'échantillon, puis de venir ensuite les collecter, impose de fabriquer un échantillon adapté au système expérimental. Selon les cas, sa surface, son épaisseur, ou encore le substrat devront être adaptés pour chaque type d'expérience. Il n'est donc pas possible de travailler, pour toutes ces techniques de mesures de l'aimantation, avec des échantillons magnétiques sans préparation préliminaire. Afin de pouvoir travailler avec des structures magnétiques brutes, il est nécessaire de s'intéresser à d'autres grandeurs physiques liées au magnétisme. Le champ de fuite en est un excellent exemple.

Mesure du champ de fuite

La connaissance du champ de fuite, sur une seule face d'un échantillon, n'est pas suffisante pour déterminer sans ambiguïté la structure magnétique étudiée. Cependant une connaissance minimale de l'échantillon permet de remonter à la structure d'aimantation recherchée [166]. Ainsi l'imagerie du champ de fuite d'un échantillon est une alternative intéressante pour étudier un échantillon magnétique sans interagir avec sa structure interne, fournissant ainsi une méthode flexible, pouvant aisément être appliquée à tout type d'échantillon.

Cette flexibilité se fait, par contre, au détriment du pouvoir séparateur de l'instrument. En effet, l'amplitude du champ issu de nano objets magnétiques décroît rapidement avec la distance, si bien que pour une sonde trop éloignée il n'est pas possible de distinguer deux objets proches. Ainsi le pouvoir séparateur d'un magnétomètre est limité, à la fois par le volume de sa sonde (sa résolution), mais aussi par la distance qu'il est possible de maintenir entre la sonde et la structure magnétique.

Il existe un nombre important de techniques permettant de mesurer des champs magnétiques avec une sensibilité élevée. Cependant, très peu ont une résolution spatiale nanométrique. Pour l'étude du nanomagnétisme, c'est essentiellement la microscopie à force magnétique (MFM) qui est utilisée. Cette technique repose sur le même principe que l'AFM mais l'utilisation d'une pointe magnétique permet de sonder les forces magnétiques de façon locale [31]. L'amplitude d'oscillation du levier est liée au gradient de champ magnétique ressenti par la pointe (Fig 4.3-(a)). Ainsi, l'utilisation d'un MFM est relativement simple, et des résolutions spatiales inférieures à 20 nm sont couramment obtenues. Cela en fait la technique la plus répandue pour étudier le nanomagnétisme. C'est d'ailleurs à l'aide de cette technique qu'un cœur de vortex a pu être observé pour la première fois (Fig. 2.16-(b)).

Cependant, en dépit de ces propriétés intéressantes, le MFM est limité par l'utilisa-

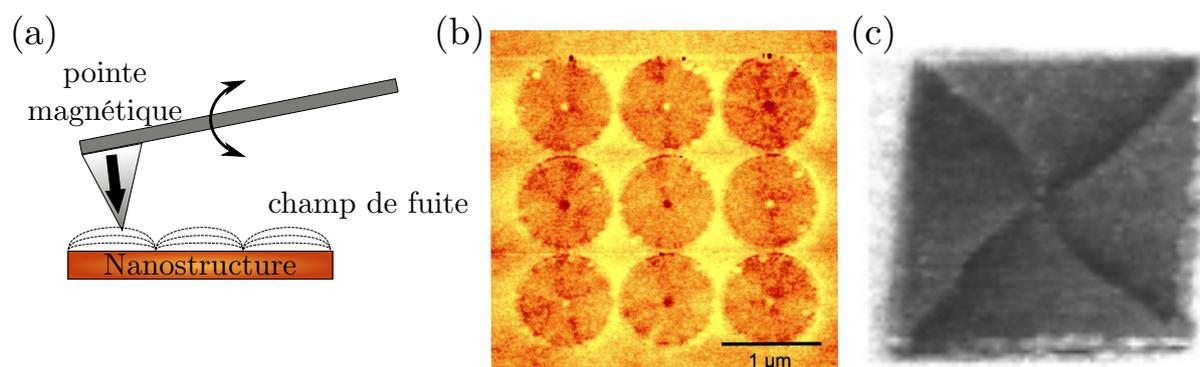


FIGURE 4.3 : (a) - Principe du microscope à force magnétique. (b) - Premières images MFM d'un cœur de vortex, d'après [141]. (c) - Image MFM d'un vortex carré présentant des déformations sur les diagonales dues aux perturbations magnétiques induites par la pointe, d'après [167].

tion d'une pointe magnétique. En effet, cette pointe génère un champ magnétique qui peut conduire à une perturbation de l'échantillon magnétique observé. Le champ magnétique créé par la pointe peut par exemple déplacer des parois magnétiques lors de son mouvement à la surface de l'échantillon. Cet effet a été analysé en détail par Garcia *et al.* [167], en étudiant les déformations induites par le MFM sur une distribution de vortex dans un plot ferromagnétique de forme carrée (Fig. 4.3-(c)). Dans le cadre des études MFM il est donc important de choisir la couche magnétique adéquate déposée sur la pointe, et donc l'intensité du gradient magnétique générée par cette dernière, afin de trouver un compromis entre la sensibilité et la perturbation induite. De la même façon, la perturbation est d'autant plus grande que la pointe est proche de l'échantillon, ce qui impose de faire un choix entre la distance d'étude, liée au pouvoir séparateur de l'instrument, et la perturbation induite. De plus, étant donné que le champ magnétique issu de la pointe est difficilement modélisable, il est relativement complexe d'obtenir des informations quantitatives par une mesure MFM [168].

Ainsi le MFM est un outil particulièrement efficace pour l'imagerie nanomagnétique, permettant d'imager rapidement et simplement tout type d'échantillon. Néanmoins l'interprétation complexe des images obtenues, ainsi que l'aspect perturbatif de la technique, sont des facteurs limitants pour certaines applications. La magnétométrie à centre NV, qui permet une imagerie quantitative et non perturbative du champ de fuite, peut alors se révéler comme une alternative intéressante.

4.3 Imagerie du champ de fuite d'un vortex carré à l'aide d'un magnétomètre à centre NV

4.3.1 Champ de fuite d'un vortex magnétique

Nous souhaitons réaliser une étude du champ de fuite issu de structures magnétiques de type vortex à l'aide de notre magnétomètre à centre NV. Avant tout chose, il peut s'avérer intéressant d'estimer les champs magnétiques mis en jeu.

Afin d'estimer le champ de fuite généré par une structure micromagnétique donnée, il est nécessaire, dans un premier temps de déterminer précisément sa distribution d'aimantation.

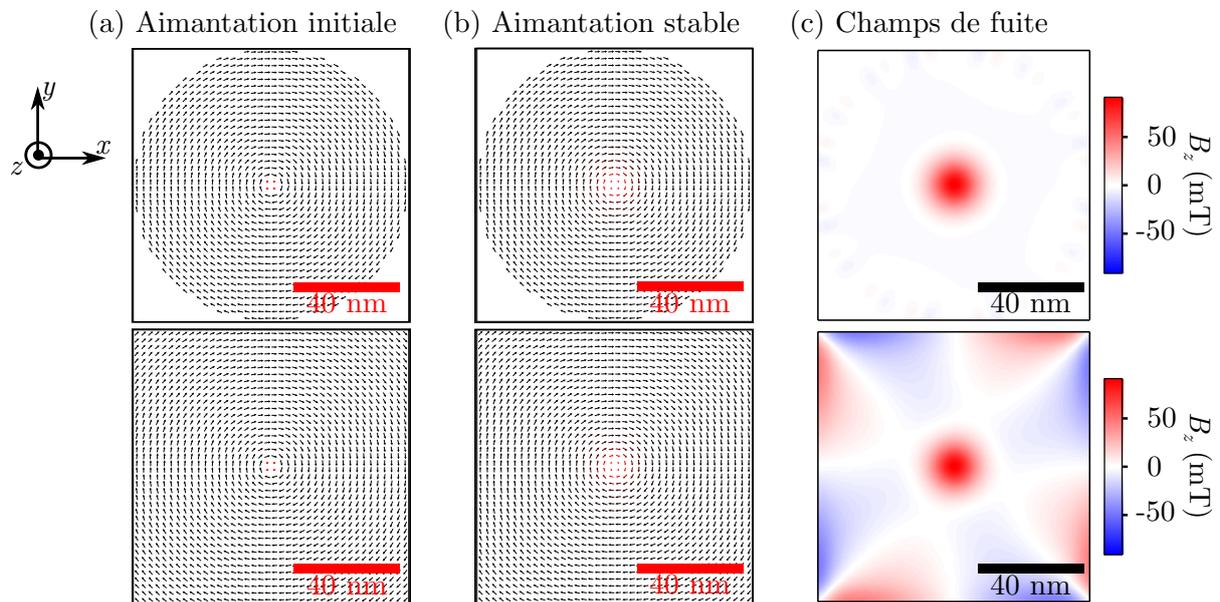


FIGURE 4.4 : Simulation du champ de fuite associé à une aimantation en vortex, dans une structure ferromagnétique de forme carré ou circulaire, de 100 nm de large pour 5 nm de haut. (a) - Structure d'aimantation initiale envoyée en entrée au logiciel OOMMF. (b) - Structure d'aimantation vortex stable, calculée par le logiciel OOMMF à partir de la structure initiale (a). Le calcul est effectué sur des cellules de $2,5 \times 2,5 \times 5 \text{ nm}^3$ (c) - Champ magnétique de fuite à 5 nm de la structure, obtenue en sommant les contributions de toutes les cellules du calcul OOMMF.

C'est ici que la théorie micromagnétique, présentée au début de ce chapitre, peut s'avérer très pratique. En effet, elle permet de modéliser toutes sortes de structures ferromagnétiques de taille mésoscopique. Pour cela, il est nécessaire de résoudre l'équation de Landau-Lifschitz-Gilbert, pour la structure considérée. Nous avons, dans le cadre de ce manuscrit, utilisé le logiciel libre OOMMF [169] qui permet de résoudre cette équation, de façon numérique, à l'aide d'une méthode de type éléments finis. Le problème est décomposé en cellules élémentaires de tailles identiques portant chacune un vecteur aimantation uniforme. L'équation de Landau Lifschitz Gilbert est alors résolue par éléments finis sur cette grille régulière. La qualité du code de calcul repose, essentiellement,

sur la modélisation et la discrétisation des champs effectifs, en particulier du champ démagnétisant. Pour s'assurer de la validité du calcul, il est nécessaire que la largeur de la cellule élémentaire soit inférieure à la longueur d'échange Λ . Cette condition assure que les variations de la direction d'aimantation entre deux cellules élémentaires voisines varie faiblement, et donc que l'aimantation puisse être considérée comme continue sur la structure micromagnétique, hypothèse essentielle de la théorie micromagnétique [144]. Sauf mention contraire, nous avons travaillé dans la suite avec des cellules de volume $\Lambda^3 = (5 \text{ nm})^3$.

Pour réaliser le calcul, nous partons d'une distribution d'aimantation initiale, que nous savons proche de la solution afin de gagner du temps. Pour un vortex cette distribution correspond à une aimantation tournante dans le plan, à l'exception des 10 nm centraux pour lesquels l'aimantation est parfaitement dirigée selon $\hat{\mathbf{u}}_z$, comme décrit par la figure 4.4-(a). Ainsi, un vecteur aimantation initial est assigné à chaque cellule, permettant le calcul du champ effectif au niveau de chaque cellule. L'équation LLG (eq. 4.2) discrétisée sur cette grille régulière peut alors être résolue par éléments finis. De cette façon, le code de calcul OOMMF fournit, après un certain nombre d'itérations, la distribution d'aimantation stable associée à la structure considérée. Comme, dans notre cas, nous ne sommes pas intéressés par la dynamique du système, mais uniquement par son état statique final, il est possible, afin de gagner du temps de calcul, de signifier à OOMMF que nous ne souhaitons pas tenir compte de la précession de l'aimantation. Ceci revient à privilégier le terme d'amortissement dans l'équation LLG (équation 4.2). La solution statique est ainsi obtenue plus rapidement.

Étant donné que le matériau ferromagnétique utilisé par la suite est du $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ (permalloy) nous avons utilisé pour les calculs les constantes du matériau suivantes :

- Aimantation de saturation $M_s = 8 \cdot 10^5 \text{ A/m}$
- Constante d'échange $A = 10^{-11} \text{ J/m}$

À titre d'exemple, le résultat du calcul de la distribution d'aimantation stable associée à un disque et à un carré de 100 nm de large et 5 nm d'épaisseur, est présenté sur la figure 4.4-(b)). Cette méthode peut être appliquée à toutes sortes de structures, à condition que leurs tailles soient compatibles avec un calcul de durée raisonnable.

Une fois cette configuration d'aimantation déterminée, il est possible de calculer le champ magnétique dans la totalité de l'espace. Pour cela, nous considérons chaque cellule élémentaire utilisée pour le calcul OOMMF comme un pavé aimanté uniformément. En terme de champ de fuite, cette situation est alors équivalente à trois pavés aimantés selon une de leurs faces, de telle sorte que l'aimantation totale soit la somme de trois composantes $\mathbf{M} = M_x \hat{\mathbf{u}}_x + M_y \hat{\mathbf{u}}_y + M_z \hat{\mathbf{u}}_z$. Ainsi, chaque cellule du calcul OOMMF peut être vue comme la somme de trois "bits" magnétiques tels que ceux du disque dur étudié dans le chapitre précédent. En utilisant les résultats du calcul du champ de fuite d'un bit magnétique, présenté dans l'annexe B, il est possible de déterminer la contribution d'une cellule élémentaire au champ de fuite. Le champ de fuite complet est alors obtenu en sommant les contributions de toutes les cellules.

Un exemple de champ obtenu à une distance de 5 nm de la surface des structures de 100 nm modélisées sur la figure 4.4-(b), est présenté sur la figure 4.4-(c). Ces premières simulations permettent de mettre en évidence que, pour une structure circulaire, le champ de fuite magnétique provient uniquement du cœur de vortex, alors que la distribution de champ magnétique est plus complexe dans le cas d'un carré.

4. Imagerie de vortex magnétiques dans des films fins ferromagnétiques

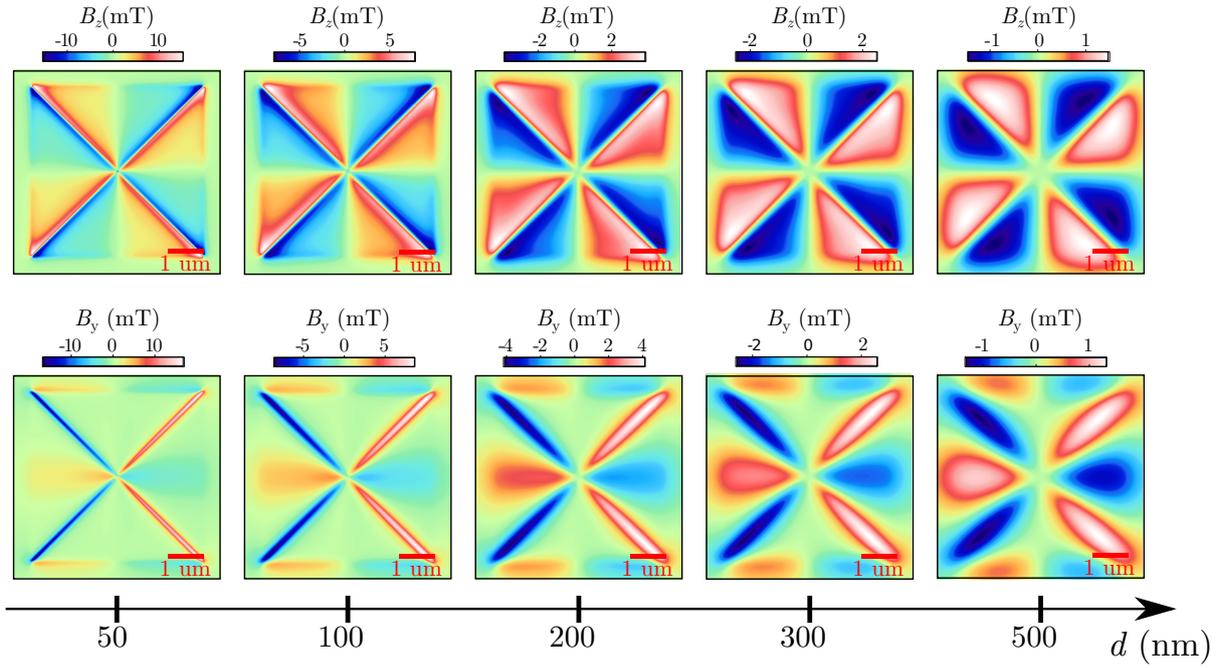


FIGURE 4.5 : Composantes B_y et B_z du champ magnétique de fuite à différentes distances d'un carré de $Fe_{20}Ni_{80}$ de côté $5 \mu m$ et d'épaisseur $50 nm$, simulées à partir du résultat de OOMMF (Fig. 4.4). Ces simulations sont obtenues à partir de la distribution d'aimantation calculée par le logiciel OOMMF. La composante B_x , qui n'est pas représentée ici, est, pour des raisons évidentes de symétrie, identique à la composante B_y avec une rotation de 90° .

Nous avons décidé de commencer l'étude de vortex magnétiques, à l'aide du magnétomètre à centre NV, avec des structures carrés. Comme indiqué précédemment, de telles structures ont l'avantage de présenter un champ de fuite sur l'ensemble de la structure, contrairement aux structures circulaires, pour lesquels le champ est concentré au centre. En effet la présence de parois de domaine, dans les diagonales des structures carrées, conduit à un important champ de fuite magnétique dans toutes les directions de l'espace.

Les microstructures étudiées dans la suite sont des carrés ferromagnétique en $Fe_{20}Ni_{80}$ de $5 \mu m$ de côté et d'épaisseur $50 nm$. La simulation du champ magnétique de fuite d'une telle structure est indiquée sur la figure 4.5, en fonction de la distance à l'échantillon. Notons que l'utilisation de telles microstructures permet d'obtenir des amplitudes de champs significatifs, ceci même à plusieurs centaines de nanomètres de l'échantillon.

Simulation de la réponse magnétique du centre NV

Afin de bénéficier pleinement de l'aspect quantitatif de la magnétométrie à centre NV, en particulier dans le mode d'imagerie de *double-iso-B* présenté précédemment dans le paragraphe 3.3.2, il faut que nous soyons en mesure de simuler précisément la réponse magnétique du centre NV.

La réponse optique d'un centre NV à un champ magnétique peut être déduite de son spectre ESR enregistré en champ nul. Un ajustement des données permet d'obtenir la

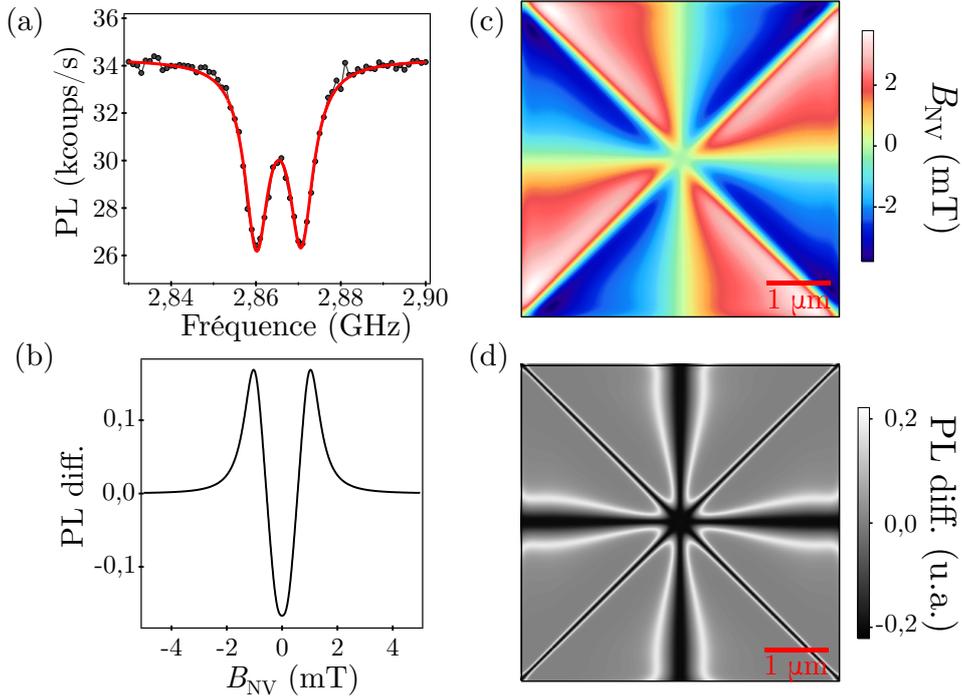


FIGURE 4.6 : Simulation de la réponse double-iso-B d'un centre NV orienté selon l'axe \hat{u}_z à une distance $d = 200$ nm d'un plot carré de $Fe_{20}Ni_{80}$ de côté $5 \mu\text{m}$. (a) - Spectre ESR du centre NV en champ nul. L'ajustement par des fonctions lorentziennes (courbe rouge) donne $\mathcal{C} = 0,21$, $\Gamma = 14$ MHz, $D = 2,865$ GHz, et $E = 5$ MHz. (b) - Signal de double-iso-B, donné par l'équation (4.3), pour les fréquences ν_1 et ν_2 résonantes, avec la transition de spin du centre NV, pour des champs $B_1 = 0$ et $B_2 = 1$ mT, respectivement. Ce signal théorique est obtenu à partir des caractéristiques du spectre ESR en champ nul (a). (c) - Champ magnétique calculé à 200 nm du vortex et projeté sur l'axe du centre NV. (d) - Image de double iso-B attendue à 200 nm du vortex pour un centre NV orienté selon \hat{u}_z .

forme de la résonance, décrite par une fonction lorentzienne $\mathcal{L}_{\mathcal{C},\Gamma}$, de contraste \mathcal{C} , et de largeur à mi-hauteur Γ , mais aussi les paramètres de levée de dégénérescence sans champ D et E (Fig. 4.6-(a)). Nous pouvons alors déduire de ces paramètres la photoluminescence attendue pour ce centre NV en fonction de la composante du champ magnétique selon son axe B_{NV} , et de la fréquence ν d'un champ micro-onde appliqué en continue :

$$\text{PL}(B_{\text{NV}}, \nu) = R \left(1 - \mathcal{L}_{\mathcal{C},\Gamma}(\nu - D + \sqrt{(g\mu_B B_{\text{NV}})^2 + E^2}) \right) .$$

Comme expliqué en détail dans le chapitre précédent, dans le mode d'imagerie de "double-iso-B", pour lequel deux fréquences ν_1 et ν_2 sont appliqués successivement, le signal attendu est alors simplement donné par

$$S(B_{\text{NV}}, \nu_1, \nu_2) = \text{PL}(B_{\text{NV}}, \nu_1) - \text{PL}(B_{\text{NV}}, \nu_2) . \quad (4.3)$$

Un exemple d'un tel signal, est présenté sur la figure 4.6-(b), pour les fréquences ν_1 et ν_2 résonantes avec la transition de spin du centre NV, pour des champs, $B_1 = 0$ mT et $B_2 = 1$ mT, respectivement.

Nous pouvons alors déterminer la réponse double-iso-B de la sonde magnétique à partir du calcul du champ magnétique de la structure considérée. La distribution de champ est dans un premier temps projetée selon l'axe du centre NV. Le signal donné par l'équation (4.3) est finalement appliqué. Un exemple de cette procédure est présenté sur les figures 4.6-(c) et (d), pour un centre NV orienté selon \hat{u}_z , placé à 200 nm d'un vortex magnétique carré, et dont le spectre ESR est donné par la figure 4.6-(a).

Nous pouvons ainsi simuler numériquement la réponse double-iso-B d'un centre NV donné. Cela nous sera extrêmement utile par la suite.

Ainsi, dans ce paragraphe, nous avons détaillé les outils permettant de modéliser la structure d'aimantation d'un vortex magnétique, à partir de laquelle nous pouvons estimer son champ de fuite.

4.3.2 Réalisation de vortex magnétiques

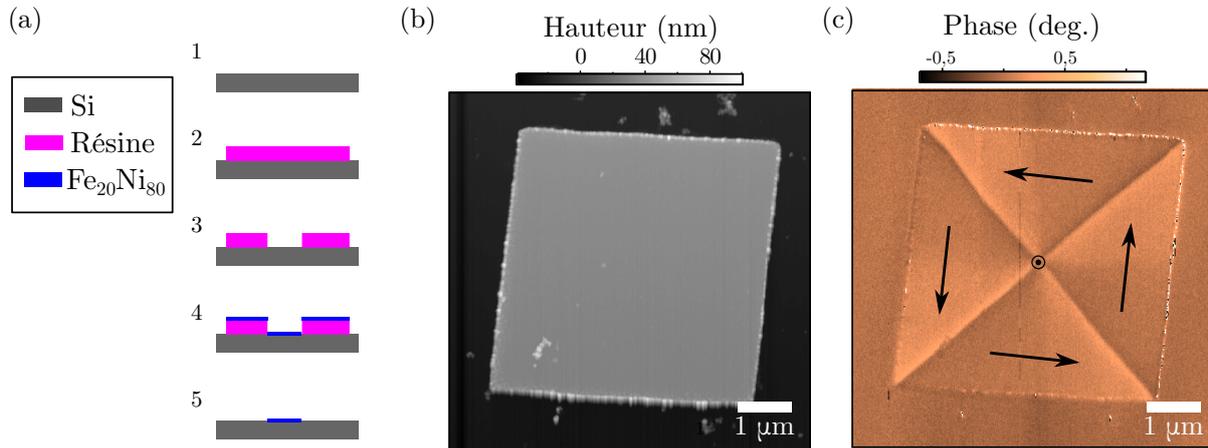


FIGURE 4.7 : (a) - Étapes nécessaires à la fabrication d'un vortex magnétique : un substrat silicium est enrésiné (2), puis une lithographie électronique permet de dessiner les motifs souhaités (3). Une couche de $Fe_{20}Ni_{80}$ d'épaisseur désirée est alors déposée par évaporation thermique sous ultra vide (4). Enfin une étape de "lift-off" permet de supprimer la résine restante et de faire apparaître la structure magnétique (5). (b) - Image AFM de la structure ferromagnétique correspondant à un plot carré de côté 5 µm et d'épaisseur 50 nm. (c) - Image MFM du même plot ferromagnétique, mettant en évidence une distribution d'aimantation vortex. Les flèches indiquent l'orientation de l'aimantation.

Les échantillons que nous avons utilisés dans le cadre de cette thèse ont été fabriqués par Stanislas Rohart au Laboratoire de Physique des Solides (LPS, Université Paris Sud Orsay), à l'aide de techniques standards de lithographie décrites sur la figure 4.7-(a).

Il est, de cette façon, possible de créer toutes sortes de structures micro ou nanométriques. Comme indiqué précédemment, nous nous intéresserons, dans le cadre de cette thèse, à des structures carrées. Une étude AFM permet d'obtenir une information sur la largeur, l'épaisseur, et la forme des structures (fig. 4.7-(b)).

Une fois les structures magnétiques fabriquées, elles sont caractérisées par microscopie à force magnétique (MFM) afin de s'assurer que l'état vortex a été nucléé dans les structures magnétiques. Un exemple d'image MFM, pour les structures carrées de $5\ \mu\text{m}$ et d'épaisseur $50\ \text{nm}$, que nous utiliserons par la suite est présenté sur la figure 4.7-(c). Comme attendu, nous observons que le champ de fuite présente un fort gradient dans les diagonales de la structure.

L'information obtenue avec le MFM est non quantitative et difficile à interpréter. Une image du champ de fuite issu de ce vortex magnétique par le magnétomètre à centre NV devrait permettre d'apporter des informations supplémentaires.

4.3.3 Imagerie vectorielle du champ de fuite.

L'imagerie du cœur de vortex est une tâche complexe étant donné sa faible taille et le faible champ magnétique mis en jeu. Nous avons donc décidé, dans un premier temps, d'imager le champ de fuite issu des diagonales de la structure carrée. En effet, les simulations numériques (Fig. 4.5) mettent en évidence que ce champ est beaucoup plus fort, et est présent sur l'ensemble de la structure. Il est donc de part ce fait plus aisément détectable, et ce, même à plusieurs centaines de nanomètres de la surface.

Pour conserver une expérience aussi simple que possible, nous avons aussi choisi de travailler, dans un premier temps, avec la méthode d'imagerie de “*double iso-B*” présentée dans le chapitre précédent. Comme nous l'avons déjà souligné, la magnétométrie à centre NV permet d'imager la composante du champ magnétique selon l'axe du centre NV. Ainsi, en sélectionnant l'orientation adéquate du centre NV il est possible d'imager une composante particulière du champ de fuite. Cela est possible puisque nous avons observé expérimentalement que lors de fonctionnalisation de la pointe par un nanodiamant, le centre NV contenu dans ce nanodiamant, conserve son orientation, dans la majorité des cas, après accrochage.

Ainsi, dans un premier temps, un centre NV orienté, principalement, selon l'axe $\hat{\mathbf{u}}_x$ ($\theta = 1^\circ, \varphi = 82^\circ$), est positionné à une distance $d \approx 300\ \text{nm}$ de la surface de la structure en $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$. Deux champs micro-ondes de fréquences différentes sont appliqués successivement, en chaque pixel de l'image, de façon à imager le signal de double iso-B à 0 et 0,8 mT. Pour des images de 200×200 pixels, le signal de photoluminescence du centre NV est enregistré pendant 30 ms pour chaque fréquence micro-ondes, conduisant à une durée totale d'acquisition de 40 minutes. L'image, ainsi obtenue, est présentée sur la figure 4.8-(b). Elle correspond essentiellement à la composante B_x du champ de fuite, qui comprend un ensemble de huit “*lobes*” de champ magnétique séparés par des zones de champ nul. Il s'agit là, de la première image directe de la distribution de champ magnétique généré par une structure d'aimantation vortex carré. Notons qu'à cette distance, le champ magnétique dans la région centrale du plot ferromagnétique est nul, il n'est pas possible de distinguer le cœur du vortex.

La sélection de centres NV avec d'autres orientations, nous a permis de cartographier le champ magnétique essentiellement selon les directions $\hat{\mathbf{u}}_y$ (Fig. 4.8-(c)) et $\hat{\mathbf{u}}_z$ (Fig. 4.8-(d)). Cette expérience met ainsi en évidence, la possibilité d'utiliser la magnétométrie à centre NV pour faire des cartes de champs magnétiques vectorielles.

Afin de s'assurer que les images obtenues correspondent effectivement au champ de fuite attendu pour notre structure ferromagnétique carré, nous avons utilisé les simula-

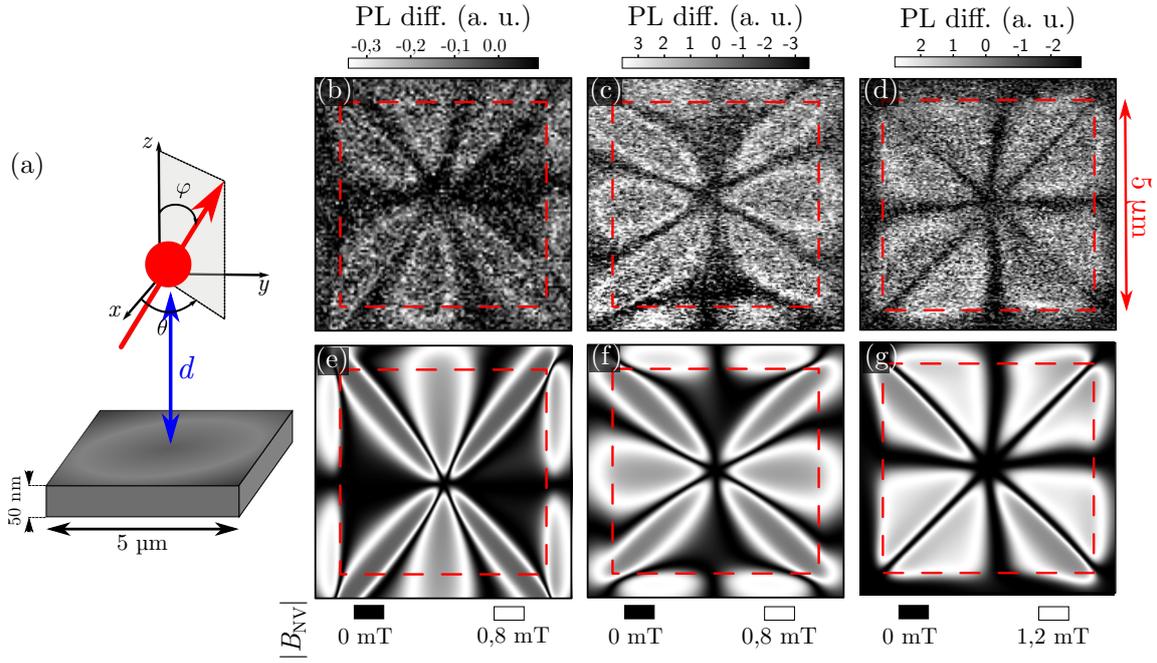


FIGURE 4.8 : (a) - La sonde magnétique à centre NV est positionné à une distance d d'un carré de $5 \mu\text{m}$ en $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$. Son orientation est décrite par les angles θ et φ dans le repère xyz relatif à la structure magnétique. (b) - Image double-iso- B , à 0 et $\pm 0,8$ mT, obtenue pour un centre NV avec une orientation $\theta = 85^\circ$, $\varphi = 85^\circ$ à $d = 400$ nm de la structure magnétique. L'image correspond essentiellement à la composante B_x du champ magnétique. (c) - Image double-iso- B , à 0 et $\pm 1,2$ mT, obtenue pour un centre NV avec une orientation $\theta = 1^\circ$, $\varphi = 82^\circ$ à $d = 300$ nm de la structure magnétique. L'image correspond essentiellement à la composante B_y du champ magnétique. (d) - Image double-iso- B , à 0 et $\pm 1,2$ mT obtenue pour un centre NV avec une orientation $\theta = -45^\circ$, $\phi = 37^\circ$ à $d = 250$ nm de la structure magnétique. L'image correspond essentiellement à la composante B_z du champ magnétique. (e), (f) et (g) - Simulations numériques associées à (b), (c) et (d).

tions magnétiques décrites dans le paragraphe 4.3.1. Pour ces simulations, seule la distance d entre l'échantillon et le centre NV est une inconnue. Elle est ajustée de façon à donner le meilleur résultat. Nous avons ainsi obtenu les simulations, décrites sur les figures. 4.8-(e), (f), et (g), correspondant aux trois images expérimentales (respectivement, fig. 4.8-(b), (c) et (d)). Un très bon accord est alors obtenu, et notamment les asymétries observées expérimentalement -liées à un alignement imparfait du centre selon les axes \hat{u}_x , \hat{u}_y et \hat{u}_z - sont bien reproduites.

L'utilisation d'un AFM comme nanomanipulateur permet d'avoir une grande liberté sur le positionnement de la sonde magnétique. Ainsi, nous avons réalisé des cartes magnétiques à différentes distances de la surface de l'échantillon, comme présenté sur la figure 4.9, pour un centre NV essentiellement orienté selon \hat{u}_z . La distance entre le centre NV est ainsi maintenue constante durant chaque image en utilisant, de façon similaire à ce qui est fait en MFM, un mode d'imagerie à hauteur de vol constante. Ainsi pour chaque ligne de l'image, une information topographique issue de la mesure AFM en mode

de contact intermittent est enregistrée, puis un “*lift*” d'une certaine hauteur est appliqué. Cette méthode permet de s'assurer que tous les points ont été enregistrés à la même distance de l'échantillon.

De façon similaire à ce qui a été observé précédemment, les simulations numériques obtenues sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

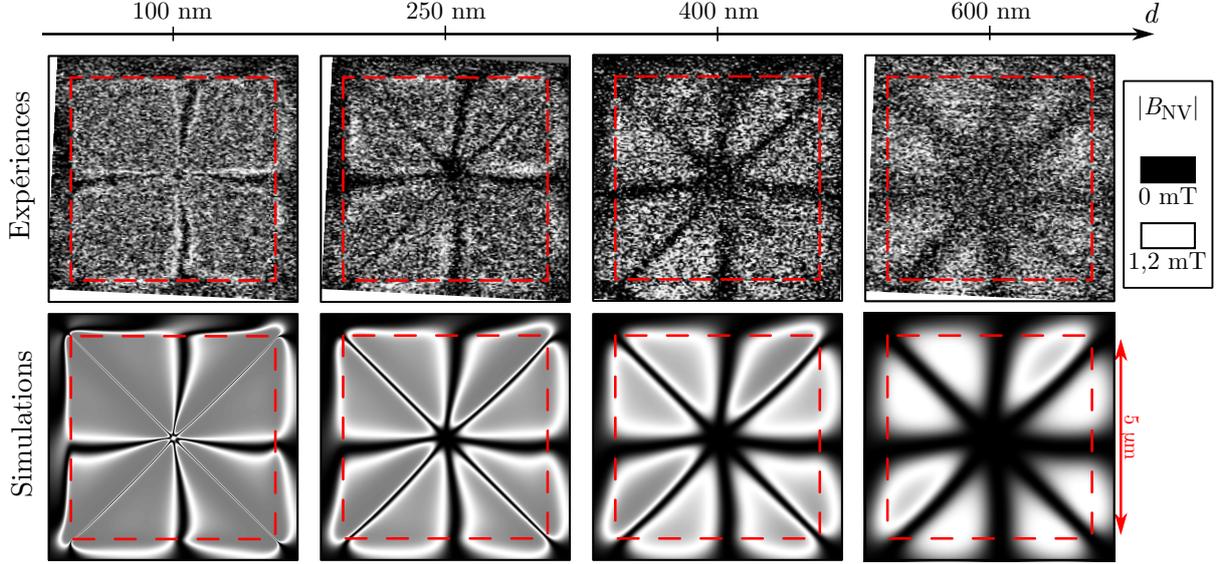


FIGURE 4.9 : Images double-iso-B, à 0 et $\pm 1,2$ mT, obtenues avec le centre NV utilisé lors de la réalisation de l'image de la figure 4.8-(f) ($\theta = -45^\circ$, $\varphi = 37^\circ$), avec une distance entre la sonde NV et l'échantillon variant entre 100 et 600 nm. La ligne inférieure correspond aux simulations obtenues en tenant compte des paramètres expérimentaux.

Il est intéressant de noter que sur l'image enregistrée à une distance $d = 100$ nm de la structure ferromagnétique, aucun signal de double iso-B n'est observé dans les diagonales de la structure. Or la composante du champ magnétique de fuite selon $\hat{\mathbf{u}}_z$ est nulle au niveau des diagonales, nous devrions donc observer une ligne iso-champ à 0 mT. Cependant les simulations montrent aussi que dans cette région le champ magnétique selon $\hat{\mathbf{u}}_y$, c'est à dire orthogonal au centre NV, atteint des amplitudes importantes, supérieur à 10 mT (Fig. 4.5). Nous avons vu (§ 3.3.4), que pour de tels champs magnétiques orthogonaux au centre NV, le contraste ESR du centre NV devient très faible. Ainsi dans cette zone, le signal de double-iso-B est nul. D'autre part, nous avons aussi mis en évidence, dans le chapitre précédent, que, dans ce régime des forts champs magnétiques, il est possible d'obtenir une image magnétique à l'aide d'une technique tout optique. Cette technique bénéficie du fait que les champs forts, orthogonaux au centre NV, induisent aussi une diminution de la photoluminescence de ce dernier. Nous avons, de cette façon, imagé les zones de forts champs orthogonaux au centre NV, simplement en enregistrant la photoluminescence du centre NV, positionné à une distance $d \approx 100$ nm du plot ferromagnétique, comme présenté par la figure 4.10-(a). Nous retrouvons alors que le champ orthogonal au centre NV est important dans les diagonales, et qu'il devient plus faible au centre de la structure (Fig. 4.10-(b)), en bon accord avec les simulations (Fig. 4.5). Pour des distance à l'échantillon plus grande, les champs magnétiques de fuite sont plus faibles, et cet effet

n'est plus observé.

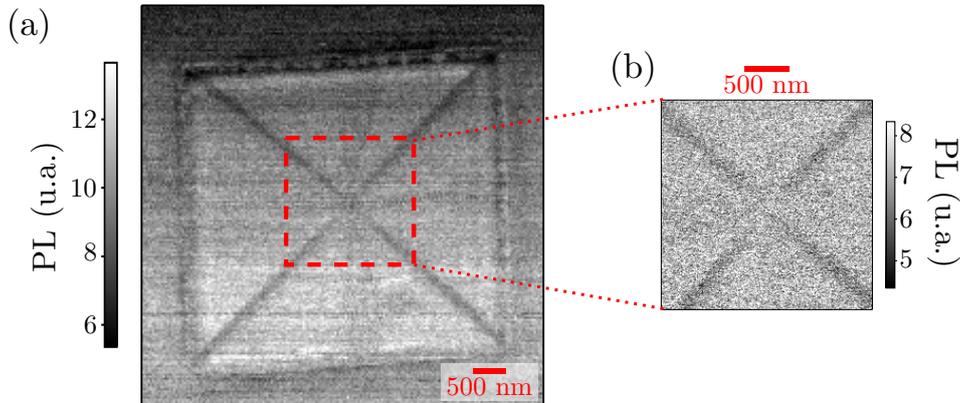


FIGURE 4.10 : (a)- Image de photoluminescence du centre NV utilisé précédemment pour la figure 4.9, en l'absence de micro-onde, à 100 nm de la surface magnétique. (b) - Zoom du centre de l'image (a).

Nous avons donc mis en évidence, dans cette première expérience, comment la magnéto-métrie à centre NV permet d'imager le champ de fuite d'une structure magnétique, avec la possibilité d'obtenir un image vectorielle du champ. De plus, l'aspect quantitatif et non perturbatif du centre NV comme sonde magnétique, permet d'obtenir des images interprétables bien plus aisément que dans le cas du MFM. En effet, le champ de fuite est directement imagé et les résultats expérimentaux sont en bon accord avec nos simulations numériques. Pour renforcer l'aspect quantitatif de notre magnéto-mètre il pourrait alors s'avérer intéressant d'obtenir une image complète du champ magnétique comme cela avait été le cas précédemment dans le paragraphe 3.3.3, à propos du disque dur.

4.3.4 Imagerie quantitative d'un vortex magnétique

Afin d'obtenir une carte de champ magnétique complète, nous avons montré dans le chapitre précédent (section 3.3.3) qu'il est possible d'utiliser une méthode de rétroaction sur la fréquence de résonance. Cependant, nous avons aussi évoqué que de forts gradients du champ magnétique peuvent être problématiques pour l'utilisation de cette technique. En effet, comme expliqué au chapitre 3 (§ 3.3.3), dès que la variation de champ entre deux pixels induit un déplacement spectral de la raie de résonance magnétique, supérieur à la largeur de cette résonance, la boucle de rétroaction devient inefficace.

Ce problème devient alors limitant pour l'imagerie du champ de fuite des vortex carrés de cinq microns, étant donné l'existence de forts gradients de champs dans les diagonales de telles structures. Le champ passe, en quelques nanomètres, de zéro à une dizaine de milliteslas (Fig 4.5). Une solution serait alors de suivre le champ magnétique dans cette zone en utilisant un grand nombre de pixels. Cependant, dans le cas présent, le gradient est tel que le moindre bruit entraîne une perte de la rétroaction, sans compter l'augmentation du temps d'acquisition résultant de la diminution de la taille d'un pixel.

Sur des carrés de taille plus faible, les champs de fuite issus des diagonales sont moindres. Nous avons donc choisi de travailler avec des carrés de 500 nm de large pour

20 nm de haut (Fig. 4.11-(a)). De cette façon nous avons pu imager quantitativement le champ de fuite d'un vortex magnétique, comme le met en évidence la figure 4.11-(b).

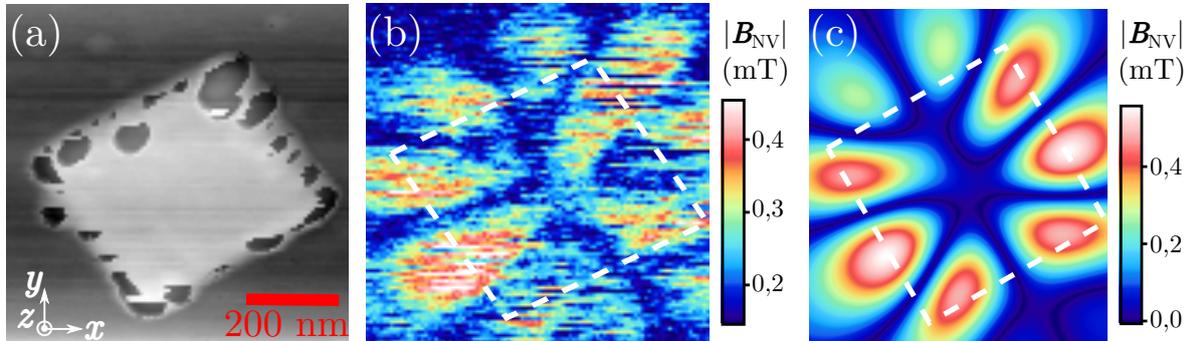


FIGURE 4.11 : (a) - Image AFM d'un carré de $Fe_{20}Ni_{80}$ de 500 nm de large et 20 nm de haut. (b) - Champ magnétique au-dessus du carré ferromagnétique de 500 nm de large à 200 nm de la surface pour un centre NV orienté selon $\theta = 58,6^\circ, \varphi = 72^\circ$. (c) - Simulation correspondant à la situation de (b).

Comme précédemment il a été possible de simuler le champ magnétique attendu ce qui permet de mettre en évidence le bon accord entre la simulation et notre expérience. La distance est estimée ici à environ $d = 200$ nm.

Cette expérience préliminaire met en évidence qu'il est possible d'imager de façon quantitative le champ magnétique issue d'un vortex. Elle révèle le bon accord entre les expériences et les simulations aussi bien pour la forme que pour l'amplitude du champ, démontrant la non perturbation induite par le centre NV sur la structure. La facilité d'interprétation de ces images pourrait alors se révéler extrêmement intéressante pour étudier des systèmes magnétique nouveaux ou mal connus.

4.3.5 Structure inhabituelle à quatre vortex magnétiques.

Lors de l'étude de notre échantillon de vortex carrés, nous avons été en mesure de bénéficier de la facilité d'interprétation des images enregistrées avec le magnétomètre à centre NV, pour apporter un éclairage sur une structure d'aimantation inattendue.

Dans ce paragraphe nous utilisons un centre NV orienté selon ($\theta = 30^\circ, \varphi = 65^\circ$). Sur une grande majorité des carrés de $Fe_{20}Ni_{80}$ de notre échantillon il révèle une structure de vortex comme attendue par la simulation (Fig. 4.12).

Cependant sur certains carrés, que rien ne permettaient de distinguer par ailleurs, l'image de double iso-B obtenue révèle une structure magnétique différente, et plus complexe, comme l'indique la figure 4.13-(a). Il semble que cette distribution soit composée de quatre fois la distribution issue d'un unique vortex magnétique. Nous avons donc postulé une distribution magnétique composée de quatre vortex avec au centre un antivortex, comme schématisé sur la figure 4.13-(c). Cette structure, bien que n'étant pas la plus stable dans nos échantillons, n'est pas pour autant improbable dans des carrés de grandes dimensions. Des distributions similaires ont d'ailleurs été observées dans des structures ferromagnétiques [148].

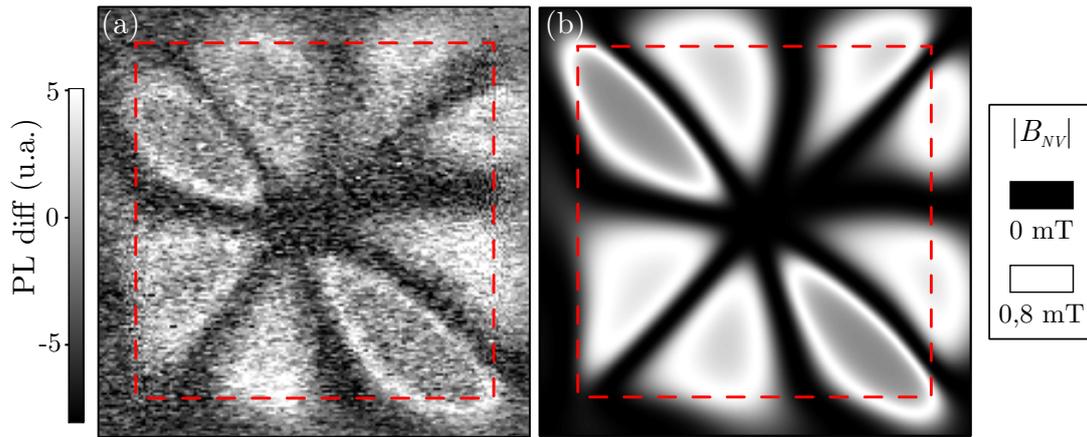


FIGURE 4.12 : (a) - Image de double iso-B, à 0 et ± 8 mT, obtenue pour un centre NV orienté selon $\theta = 30^\circ, \varphi = 65^\circ$ à 300 nm de la structure magnétique. (b) - Simulation associée à (a).

Afin de s'assurer de la véracité de notre hypothèse, nous avons, grâce à OOMMF, calculé une distribution magnétique stable présentant ce comportement à quatre vortex. De cette façon nous avons pu obtenir numériquement l'image de double iso-B qui été attendue. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure 4.13-(b). Le très bon accord obtenu avec l'expérience permet ainsi de confirmer notre hypothèse initiale. De plus, cette structure particulière peut aussi être obtenue par imagerie MFM, confirmant la présence d'une structure inhabituelle (Fig 4.13-(d)).

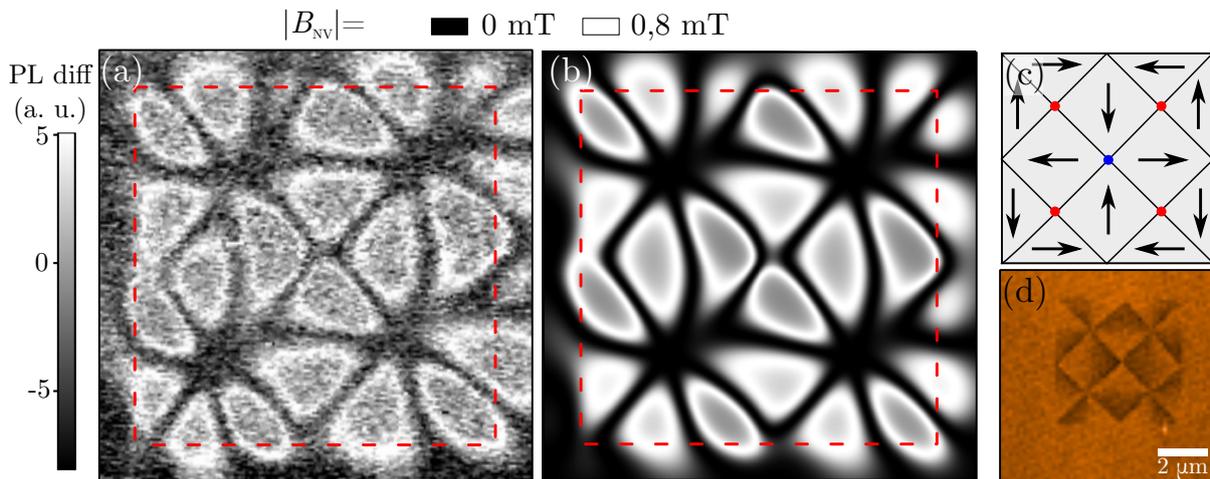


FIGURE 4.13 : (a) - Image double iso-B dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées dans la figure 4.12, sur un carré ferromagnétique différent. Une structure à quatre vortex est mise en avant. (b) - Simulation de la situation correspondant à (a). (c) - Schéma de la structure à quatre vortex et un anti-vortex au centre. Cette distribution d'aimantation a été utilisée dans OOMMF puis pour la simulation numérique. (d)- Image MFM d'un carré ferromagnétique présentant une structure à quatre vortex.

Cet exemple illustre comment la magnétométrie à centre NV peut être utilisée pour confirmer aisément des modèles théoriques, dès lors qu'il est possible de calculer puis de mesurer, à l'aide de notre magnétomètre, le champ magnétique de fuite associé à une structure.

Ainsi nous avons démontré, à travers ces premières expériences de mesure de champs de fuite d'un vortex carré que la magnétométrie à centre NV permet une mesure non perturbative et quantitative, qui autorise une comparaison efficace avec des modèles numériques. Cependant, les images réalisées jusqu'ici l'ont été à plusieurs centaines de nanomètres du vortex magnétique. À une telle distance, c'est le champ magnétique issu des parois de domaine des diagonales qui est prédominant. Or, la structure présentant un réel intérêt physique est le cœur du vortex, bien plus petit et plus difficile à observer. Le champ mis en jeu étant plus faible que pour les diagonales, il est nécessaire de s'approcher autant que possible du centre de la structure, pour pouvoir l'observer. C'est l'objet du prochain paragraphe.

4.4 Cœur de vortex magnétique

4.4.1 Détection du cœur de vortex

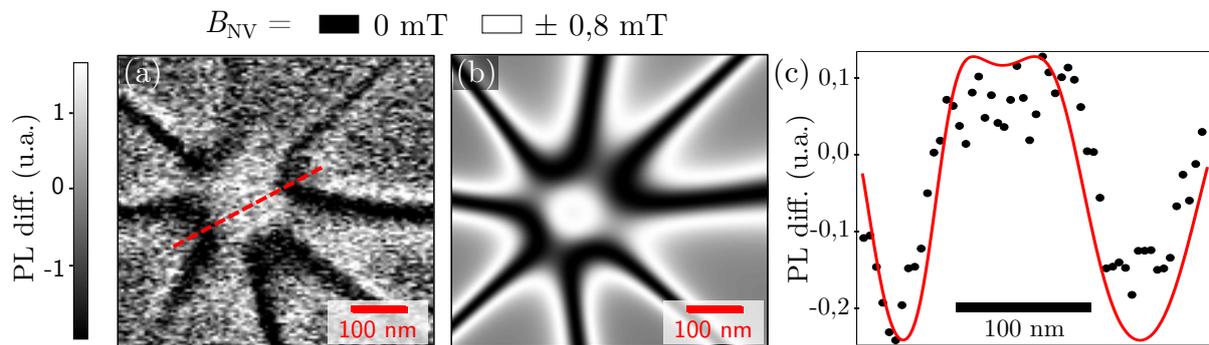


FIGURE 4.14 : (a) - Image double iso-B du cœur de vortex. Le centre NV est orienté selon $(\theta = -45^\circ, \varphi = 37^\circ)$. (b) - Simulation numérique associée à la situation physique présentée en (a). Cette simulation permet d'estimer d à 100 nm. (c) - Coupes du cœur de vortex, associées aux images (a) en noir et (b) en rouge, mettant en évidence une largeur apparente du cœur de 90 nm.

Afin de détecter le cœur du vortex magnétique, le centre NV est positionné aussi proche que possible de la structure magnétique. Ainsi, nous utilisons l'AFM en mode d'imagerie de contact intermittent. Nous utilisons le centre NV précédemment utilisé pour la réalisation des images des figures 4.8-(f) et 4.9, orienté essentiellement selon l'axe \hat{u}_z . Une image de double-iso-B à 0 et $\pm 0,8$ mT de la structure magnétique est alors enregistrée (Fig. 4.14-(a)) laissant apparaître en son centre la présence d'un champ non nul. Ce champ non nul traduit la présence du cœur de vortex.

Il est possible, comme précédemment, de simuler la réponse magnétique attendue, le résultat est ainsi présenté sur la figure 4.14-(b), qui permet encore une fois d'obtenir

un bon accord avec l'expérience. Une vue en coupe des résultats expérimentaux et de la simulation (Fig 4.14-(c)) permet d'estimer la largeur apparente du cœur de vortex à environ 90 nm^1 . Cette largeur dépend fortement de la distance entre l'échantillon et la sonde magnétique. Ainsi, la comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulation, permet de déterminer cette distance comme étant égale à $d = 100 \pm 10 \text{ nm}$. Cette valeur est plus élevée que ce à quoi nous pouvions nous attendre lorsque le système AFM est utilisé en mode de contact intermittent. Ce résultat indique que, probablement, le nanodiamant n'est pas collé exactement à l'extrémité de la pointe AFM. Notons aussi que l'oscillation de la pointe peut influencer ce résultat. Cependant les effets liés à cette oscillation pourraient être supprimés en synchronisant la pointe avec la détection du signal. Il serait ainsi possible d'imager plusieurs plans z simultanément, ainsi que de gagner en sensibilité [88].

Le positionnement précis du nanodiamant à l'extrémité de la pointe AFM constitue donc un enjeu important de la magnétométrie à centre NV. En effet, la distance entre la sonde magnétique et l'échantillon détermine à la fois le pouvoir séparateur et la sensibilité du magnétomètre. Afin d'obtenir une plus grande maîtrise sur cette distance, il est envisageable de changer les paramètres d'accroche du nanodiamant, ou bien d'utiliser une pointe en diamant massif [70]. Ces approches seront discutées plus en détails dans le paragraphe 5.2.

4.4.2 Polarité et chiralité du vortex magnétique

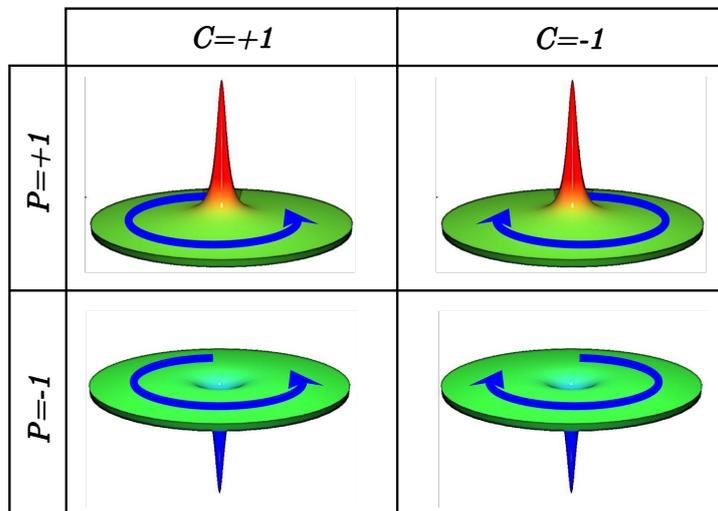


FIGURE 4.15 : Propriétés de la structure d'aimantation vortex. La chiralité C définit le sens de rotation de l'aimantation dans la plan. La polarité définit la direction du cœur $\pm u_z$. Les images de vortex sont adaptées de la référence [170]

La structure d'aimantation vortex est caractérisée, comme le met en évidence la figure 4.15, par sa chiralité C , c'est à dire le sens de rotation de son aimantation dans le

1. Cette largeur apparente, est ici, définie de façon arbitraire, comme la distance entre les deux lignes iso-B à $0,8 \text{ mT}$ selon la coupe

plan, et par sa polarité P , c'est à dire la direction du cœur.

Afin de déterminer complètement ces propriétés du vortex d'aimantation, il est donc nécessaire d'accéder au signe du champ magnétique de fuite. Comme nous l'avons discuté dans le paragraphe 1.2.3, notre expérience dans sa configuration actuelle permet d'accéder uniquement à l'amplitude du champ magnétique et pas à sa direction.

Pour remédier à ce problème, un champ de biais est appliqué selon l'axe $\hat{\mathbf{u}}_z$, à l'aide d'une bobine. Ce champ est choisi assez faible pour éviter de perturber la structure magnétique interne du vortex. Dans un premier temps, un champ de biais de projection sur l'axe du centre NV d'amplitude $B_{\text{ext}} = 0,8 \text{ mT}$, est appliqué selon la direction $+\hat{\mathbf{u}}_z$, pendant l'acquisition d'une image de double iso-B. Cette image, présentée sur la figure 4.16-(a), indique un accroissement de la taille apparente du cœur de vortex. Au contraire si un champ de même amplitude est appliqué selon l'axe $-\hat{\mathbf{u}}_z$, le cœur de vortex semble disparaître (Fig. 4.16-(b)). Dans ce cas, le champ extérieur appliqué compense le champ dû au cœur de vortex. Nous pouvons donc en déduire que le cœur de vortex pointe dans la direction $+\hat{\mathbf{u}}_z$. En appliquant des champs d'amplitude variable il est possible d'observer toutes les configurations possibles, d'un champ extérieur qui diminue faiblement le champ du vortex (fig. 4.16-(c)) à un champ assez fort pour imposer la direction du champ dans la région du cœur (Fig. 4.16-(d)). Nous pouvons ainsi déterminer quelle valeur du champ annule le cœur de vortex. Nous estimons ainsi, que le champ maximal du cœur de vortex dans notre expérience est légèrement supérieur à $0,8 \text{ mT}$ ce qui est en bon accord avec les simulations (Cf. figure 4.5).

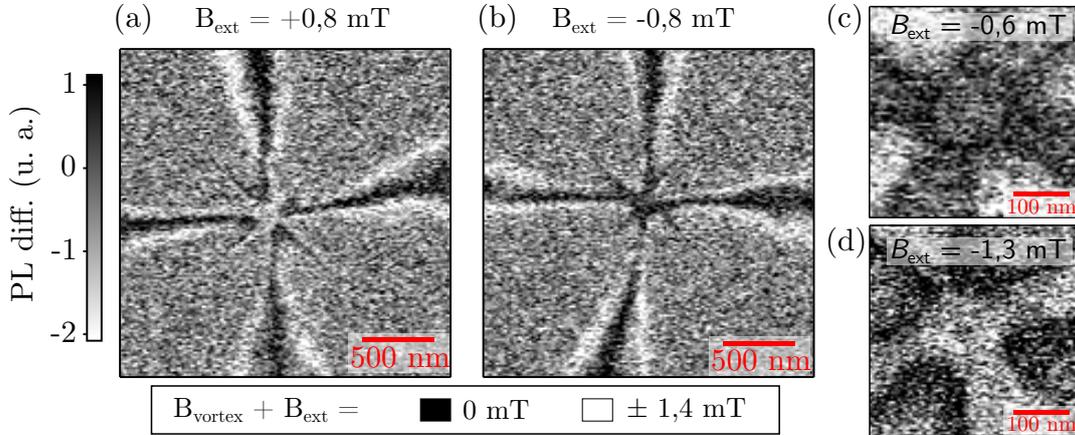


FIGURE 4.16 : Image du cœur de vortex obtenue avec un champ de biais B_{ext} , appliqué selon l'axe $\hat{\mathbf{u}}_z$. (a) - $B_{\text{ext}} = 0,8 \text{ mT}$. (b) - $B_{\text{ext}} = -0,8 \text{ mT}$. (c) - $B_{\text{ext}} = -0,6 \text{ mT}$. (d) - $B_{\text{ext}} = -1,3 \text{ mT}$.

Ainsi à l'aide de cette expérience nous avons pu déterminer le signe du champ au centre de la structure, comme étant positif, correspondant à une polarité du cœur de vortex $P = +1$. Étant donné que les lignes à champ nul sont connues (Fig. 4.14), il est possible de déterminer le signe du champ dans la structure entière et notamment dans chaque lobe. Or, le signe des lobes est donné par le sens de rotation du vortex (sa chiralité), comme le mettent en évidence les simulations numériques présentées par les figures 4.17 (a) et (b).

En comparant ces simulations aux résultats expérimentaux, nous pouvons en déduire que le vortex utilisé pour cette expérience correspond à une chiralité $C = +1$. Nous avons ainsi pu, grâce à cette simple expérience complémentaire, consistant à appliquer un champ de biais suivant l'axe $\hat{\mathbf{u}}_z$, déterminer l'ensemble des propriétés du vortex. Ainsi, le vortex utilisé expérimentalement a son cœur de vortex qui pointe vers le haut avec un sens de rotation trigonométrique de son aimantation dans le plan, comme représenté schématiquement sur la figure 4.17-(c).

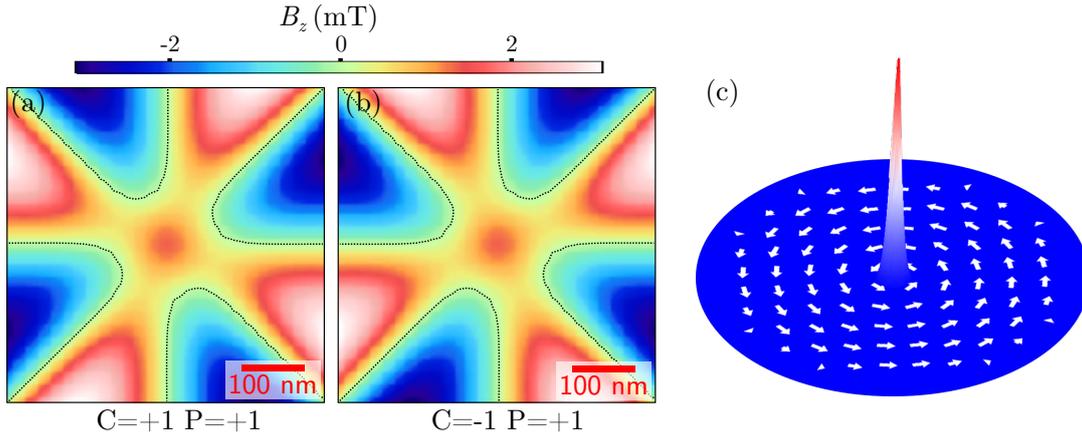


FIGURE 4.17 : (a) et (b) - Simulation du champ de fuite généré par le cœur de vortex dans les carrés ferromagnétiques de $5 \mu\text{m}$, dans le cas d'une aimantation du vortex tournant dans le sens direct (a) et indirect (b). (c) - Schéma du vortex imagé expérimentalement (Fig. 4.14). Son aimantation tourne dans le sens trigonométrique et le cœur pointe vers le haut.

4.5 Conclusion

Finalement ce chapitre a permis de montrer comment la magnétométrie à centre NV peut se révéler utile pour l'imagerie de nanostructures magnétiques. Nous avons en particulier utilisé une telle technique pour imager des vortex magnétiques dans des structures carrées en $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$. Ces expériences ont permis de mettre en évidence l'aspect quantitatif de la magnétométrie à centre NV. Ainsi les images obtenues sont facilement interprétables, permettant une comparaison efficace avec un modèle théorique, comme nous l'avons démontré dans le cas d'une structure ferromagnétique constituée par quatre vortex. D'autre part, ces premières expériences de magnétométrie à centre NV, ont aussi permis d'imager de façon directe le cœur d'un vortex magnétique, soulignant ainsi, la résolution et la sensibilité de la technique. Finalement, l'ensemble constitué par une mesure sensible, résolue spatialement, non perturbative, et quantitative, du magnétomètre à centre NV, permet d'obtenir des informations sur une structure ferromagnétique, fournies par aucune autre technique existante. Ainsi ces premières expériences ouvrent la voie à de nombreuses applications. La détection du cœur de vortex, permet, par exemple, d'envisager l'étude de la dynamique de cet objet [153], tandis que l'aspect quantitatif est parfaitement adapté

à l'étude de système dont la structure d'aimantation est mal connue. Un exemple intéressant de cette approche, est l'étude de la propagation de parois de domaine dans des oxydes magnétiques [171].

Conclusion et Perspectives

Sommaire

5.1	Limitations rencontrées en magnétométrie à centre NV . . .	116
5.1.1	Champs magnétiques de forte amplitude	116
5.1.2	Distance sonde-échantillon	117
5.2	Perspectives	118
5.2.1	Perspectives de magnétométrie à température ambiante	118
5.2.2	Réalisation d'une pointe AFM en diamant massif	119
5.2.3	Magnétométrie à centre NV à température cryogénique	121

Nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette thèse à la réalisation expérimentale d'un magnétomètre basé sur la résonance de spin d'un centre coloré NV unique dans un nanodiamant.

Dans un premier temps, une méthode de production de centres NV uniques dans les nanodiamants de moins de 20 nm a permis le développement de la sonde locale de champ magnétique. De telles sondes ont par la suite pu être utilisées pour imager le champ de fuite d'un disque dur. Cette expérience a démontré une sensibilité du magnétomètre inférieure à $10 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$, associée à une résolution spatiale nanométrique.

Ces propriétés nous ont ensuite permis d'imager de façon directe le cœur d'un vortex magnétique, ajoutant ainsi la magnétométrie à centre NV au nombre restreint des techniques ayant une résolution suffisante pour imager cet objet. Cela nous a aussi permis de souligner les aspects quantitatif, vectoriel et non perturbatif de la magnétométrie à centre NV.

Un tel magnétomètre ouvre donc la voie à de nombreuses applications, et devrait permettre dans le futur d'adresser de nombreuses problématiques du nanomagnétisme. En effet, la facilité d'interprétation des images obtenues en font la technique parfaite d'investigation de systèmes pour lesquels plusieurs modèles théoriques sont proposés.

Ces expériences ont aussi révélé certaines limites de notre système expérimental qu'il serait intéressant de pouvoir résoudre. Ainsi, dans cet ultime chapitre, nous proposons d'aborder, dans un premier temps, ces limitations ainsi que des solutions possibles pour les surmonter (§ 5.1), puis, de décrire différents développements que nous souhaitons entreprendre afin d'élargir les perspectives d'applications du magnétomètre à centre NV (§ 5.2).

5.1 Limitations rencontrées en magnétométrie à centre NV

Au cours des expériences réalisées dans le cadre de ce manuscrit, nous avons mis en évidence deux aspects pouvant s'avérer limitants expérimentalement. En effet, l'étude du disque dur (chapitre 3) a souligné une limitation liée aux champs magnétiques d'amplitude supérieure à 10 mT. L'étude des vortex magnétiques (chapitre 4) a, quant à elle, fait ressortir que la distance minimale entre le centre NV et l'échantillon est de plusieurs dizaines de nanomètres. Cette limitation technologique entraîne alors une baisse de la sensibilité effective du magnétomètre, et de son pouvoir séparateur.

5.1.1 Champs magnétiques de forte amplitude

Nous avons mis en évidence (§ 3.3.4) que pour des champs magnétiques de plus de 10 mT, non alignés avec l'axe du centre NV, le contraste ESR chute. Cet aspect limite donc fortement le domaine d'application de la magnétométrie à centre NV, puisqu'il n'est alors plus possible d'utiliser les techniques d'imagerie quantitatives largement développées dans ce manuscrit. De plus, cette limitation est d'autant plus difficile à surmonter qu'elle est intrinsèque à la physique du centre NV.

Notons cependant, que le disque dur est un système magnétique qui, par essence, génère un champ important, étant donnée son application. Beaucoup de structures nanomagnétiques présentent des champs de fuite beaucoup plus faibles.

Dans le cas où les champs sont tout de même d'amplitude élevée, différentes approches sont alors envisageables.

- Pour des champs en-dessous de 50 mT le contraste ESR n'est pas totalement nul (§ 3.3.4). Avec un temps d'acquisition plus long, il reste envisageable d'obtenir une information sur le champ magnétique local, à l'aide de la résonance de spin [70].
- Dans le cas où il est possible d'appliquer un champ intense sans engendrer de perturbations importantes de la structure de l'échantillon magnétique, il est envisageable d'ajouter un fort champ de biais, aligné avec l'axe du centre NV. Ainsi, un contraste ESR important est conservé (§ 1.2.3). Cette technique serait particulièrement appropriée pour l'étude d'échantillons biologiques.
- Enfin, une approche proposée par le groupe de R. Quidant à l'ICFO (Barcelone), utilisant une pince optique pour déplacer le nanodiamant en lieu et place de l'AFM, permet d'orienter le centre NV [172]. Il serait alors envisageable d'optimiser le signal ESR en tout point, en orientant le centre NV de façon adéquate.

Enfin, nous avons démontré la possibilité d'imager les champs forts à l'aide d'une méthode tout optique (§ 3.3.4). Bien que l'information, alors obtenue, ne soit ni quantitative, ni sensible, la résolution reste néanmoins nanométrique. De plus, l'absence d'excitation micro-ondes la rend extrêmement simple à mettre en œuvre. Ainsi, pour imager aisément des phénomènes magnétiques à l'échelle nanométrique cette technique est parfaitement adaptée.

Finalement, il est important de noter que la présence de champs magnétiques avec

des amplitudes au-delà d'une dizaine de milliteslas compliquera toujours l'utilisation de la magnétométrie à centre NV. Il reste cependant possible d'adapter le système expérimental, de façon à obtenir des informations sur la distribution de champ magnétique.

5.1.2 Distance sonde-échantillon

Comme nous l'avons discuté à plusieurs reprises au cours de ce manuscrit, le champ de fuite généré par des objets magnétiques, décroît rapidement dans l'espace. Ainsi, la distance entre la sonde et l'échantillon a une influence, à la fois, sur la sensibilité de détection des objets magnétiques, mais aussi sur le pouvoir séparateur de l'instrument. Pour obtenir un magnétomètre performant, il est nécessaire que la sonde magnétique vienne aussi proche que possible de l'échantillon. Lors de l'initialisation de ce projet nous pensions que la distance entre le centre NV et l'échantillon serait limitée par la taille du nanodiamant. Cette idée nous a encouragé à utiliser des nanodiamants de petite taille. Cependant, l'étude du cœur de vortex magnétique (§ 4.4), a révélé une distance minimale entre le centre NV et l'échantillon de l'ordre de 100 nm, qui est au-delà de la taille du nanodiamant (< 20 nm).

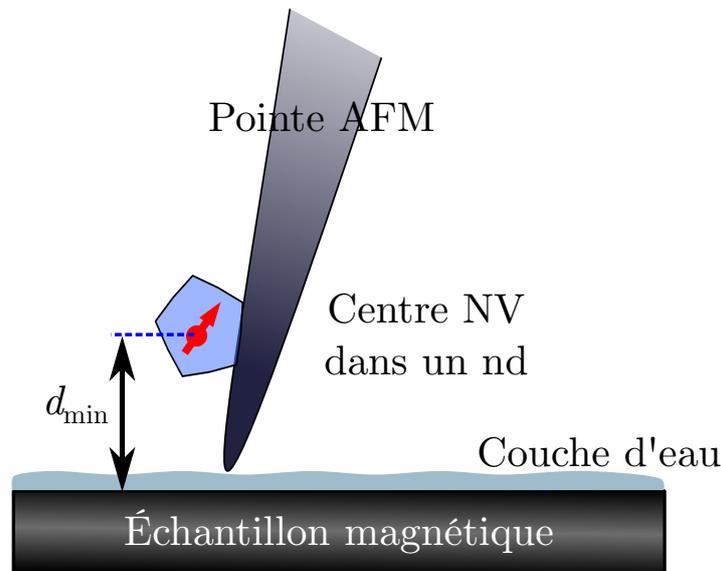


FIGURE 5.1 : Schéma représentant un nanodiamant (nd) “collé” loin de l’extrémité de la pointe AFM. Il n’est alors pas possible d’approcher le centre NV à moins d’une distance d_{\min} de l’échantillon.

L’existence d’une couche d’eau sur l’échantillon peut limiter la distance entre la pointe et l’AFM. Cependant, l’épaisseur de cette couche est généralement de l’ordre de quelques nanomètres seulement [173], et ne peut expliquer, à elle seule, nos résultats expérimentaux. Il est donc probable que la distance entre le centre NV et l’échantillon soit, ici, limitée par la position du nanodiamant sur la pointe AFM (Fig. 5.1). Un plus grand contrôle de cette position est donc nécessaire si nous souhaitons imager des structures générant des champs magnétiques plus faibles.

Afin de minimiser la distance entre le centre NV et l'extrémité de la pointe, plusieurs approches sont envisageables.

- Tout d'abord nous pouvons changer les paramètres d'accroche (Cf. § 3.2.2). Par exemple, une force plus faible appliquée sur le nanodiamant, lors du collage, permettrait probablement d'accrocher le diamant plus proche de l'extrémité de la pointe.
- Ensuite, l'utilisation d'un autre polymère changerait les caractéristiques du collage, et probablement la position du nanodiamant sur la pointe [138].
- Une méthode de découpe déterministe de la pointe, à l'aide d'une sonde ionique focalisée ("FIB" pour *Focused Ion Beam*), a aussi été démontrée pour approcher le centre NV de l'extrémité de la pointe [131].
- Enfin, le développement de pointes en diamant massif, permettrait de bénéficier des techniques de nanofabrication afin de contrôler, au mieux, la position du centre NV dans la pointe. Cette approche sera discutée plus en détail dans le paragraphe 5.2.2.

De tels développements expérimentaux devraient donc permettre d'améliorer grandement les propriétés de notre magnétomètre à centre NV, en particulier sa sensibilité et son pouvoir séparateur.

5.2 Perspectives

5.2.1 Perspectives de magnétométrie à température ambiante

Les caractéristiques du magnétomètre à centre NV, que nous avons mises en évidence au cours de cette thèse, devraient déjà en tant que telles, permettre de mener des études intéressantes sur de nombreux systèmes magnétiques. Ainsi, la détection du cœur de vortex, démontrée au paragraphe 4.4, devrait permettre d'étudier la dynamique de cet objet, qui est un sujet de recherche extrêmement riche [153, 162, 174].

D'autre part, sa sensibilité en fait une méthode bien adaptée à l'étude de systèmes impliquant un faible nombre de spins électroniques, telles que l'effet Hall de spin [4]. Enfin, l'aspect quantitatif permet d'étudier des systèmes pour lesquels la structure magnétique n'est pas complètement comprise. Une mesure du champ magnétique de fuite permettrait en effet de privilégier un modèle théorique parmi d'autres. Cet aspect pourrait être intéressant, non seulement pour distinguer entre des parois de type "Néel" ou de type "Bloch" dans des oxydes magnétiques, avec à la clef la compréhension des mécanismes de mouvements de parois dans ces matériaux [171, 175], mais aussi pour l'étude d'états magnétiques particuliers, tels que les skyrmions [176].

Au-delà de ces applications directes, nous envisageons aussi une amélioration du système expérimental, permettant d'élargir son domaine d'application. Ainsi, nous souhaitons réaliser des pointes AFM en diamant massif pour remplacer les nanodiamants. Cela permettrait d'améliorer la sensibilité, et probablement la distance sonde-échantillon du magnétomètre. De plus, nous envisageons le développement d'un système de magnéto-

métrie à centre NV travaillant à température cryogénique, de façon à pouvoir adresser des problématiques de physique qui existent uniquement à très basse température.

5.2.2 Réalisation d'une pointe AFM en diamant massif

Le développement de pointes en diamant nécessite la maîtrise de deux technologies importantes. Tout d'abord, il faut être en mesure de créer des centres NV de façon déterministe dans le diamant, puis de venir fabriquer la pointe autour de ces centres NV. Des résultats préliminaires ont ainsi été obtenus grâce à des collaborations avec des spécialistes de ces deux aspects.

Implantation déterministe de centres NV dans le diamant CVD

Afin d'obtenir une grande sensibilité du magnétomètre, il est préférable d'utiliser une matrice de diamant de type CVD, contenant peu d'impuretés paramagnétiques azote (§ 1.3.2). Cette faible concentration en azote nécessite alors d'implanter des atomes d'azote pour créer des centres NV dans le diamant. Au cours de ces dernières années, la maîtrise des techniques d'implantation a fortement progressé, gagnant ainsi en précision sur la position des centres NV implantés [177].

Nous avons ainsi développé une méthode, en collaboration avec les équipes de J. Meijer à l'université de Bochum, et de T. Debuisschert à TRT (Palaiseau), permettant d'implanter des centres NV à travers un masque en polymère [178]. Une couche de PMMA de 200 nm est déposée sur un diamant CVD ($[N] < 1$ ppb), puis des nano-ouvertures de 80 nm de diamètre sont obtenues par lithographie électronique (Fig. 5.2-(a) et (b)). Un faisceau de molécules de CN^- est focalisé sur cet échantillon permettant ainsi d'implanter des atomes d'azote, qui seront convertis en centre NV avec un rendement proche de 7%, grâce aux lacunes créées lors de l'implantation (Fig. 5.2-(c)). L'énergie d'irradiation est choisie de telle sorte que les molécules de CN^- soient bloquées par le film polymère et ne puissent donc pénétrer dans le diamant qu'à travers les nano-ouvertures. Le choix de la fluence du faisceau d'implantation permet d'autre part de créer préférentiellement des centres NV uniques. L'efficacité de l'implantation déterministe de centres NV selon cette méthode est soulignée par la figure 5.2-(d).

Le choix de l'énergie d'implantation des atomes d'azote permet également de sélectionner la profondeur d'implantation. Il est de cette manière possible d'implanter les centres NV à seulement quelques nanomètres sous la surface du diamant. Ceci est essentiel, puisque limitant pour la distance entre la sonde magnétique (le centre NV) et l'échantillon dans les applications de magnétométrie que nous envisageons.

Nanostructuration du diamant

Une fois le diamant implanté avec des centres NV proches de la surface, il est nécessaire de venir graver le diamant autour de ces centres NV. Des procédés de gravure ionique réactive (RIE pour "*Reactive Ion Etching*") ont récemment été démontrés pour la réalisation de nanostructures en diamant [74, 79].

Afin de réaliser des pointes en diamant, des nanopiliers de 200 nm de diamètre et 2 μ m de haut sont ainsi gravés autour des centres NV préalablement implantés. Une seconde étape de gravure, sur l'autre face du diamant, permet alors d'obtenir le levier de

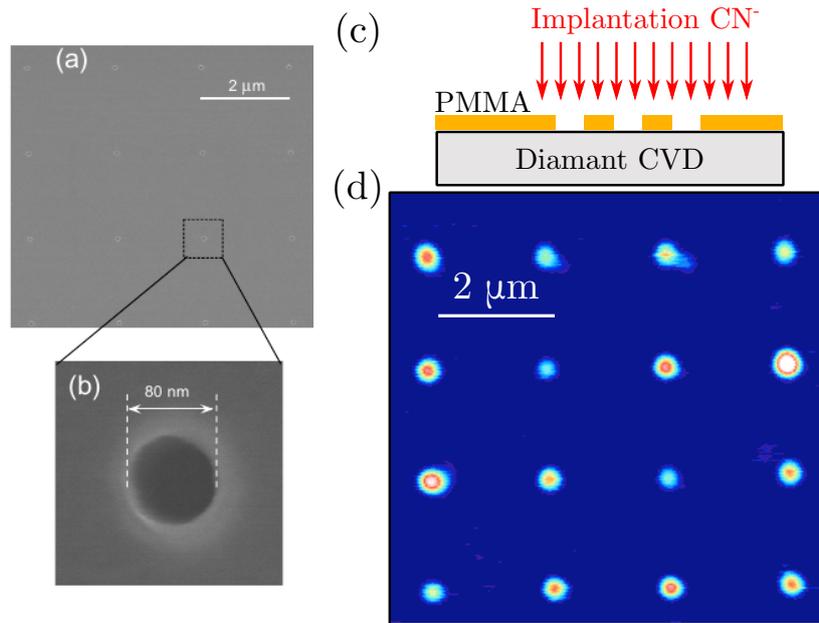


FIGURE 5.2 : (a) - Image MEB de la couche de PMMA nanostructurée par des ouvertures de 80 nm. (b) - Zoom de (a). (c) - Implantation à travers le masque de PMMA. (d) - Image optique de l'échantillon après implantation laissant apparaître des centres NV selon une structure déterminée par le masque.

la pointe, qui sera attaché au système AFM. Un schéma de ce procédé de fabrication de pointes en diamant est présenté sur la figure 5.3-(a).

Un tel procédé a déjà été utilisé par l'équipe de A. Yacobi à l'université d'Harvard, pour réaliser des sondes de champ magnétique en diamant (Fig. 5.3-(b)) [70]. Une telle sonde a récemment permis de détecter le champ magnétique associé à un spin électronique unique [19].

Afin d'obtenir de telles pointes AFM, nous avons entrepris une collaboration avec l'équipe de A. Gicquel à l'université de Villetaneuse/Paris 13, groupe spécialisé dans la synthèse CVD du diamant. Des premières expériences de gravure par RIE ont ainsi permis de réaliser des nanopiliers en diamant (Fig. 5.3-(c)).

Ces premiers résultats sont très encourageants, et laissent présager que notre équipe possédera bientôt des pointes en diamant pour la magnéto-métrie.

Au-delà de l'amélioration de la sensibilité, due à l'utilisation de diamant de type CVD (§ 1.3.2), la mise en place de ces pointes permet d'augmenter le taux de comptage des centres NV. En effet, la photoluminescence est guidée dans le pilier de diamant [74], ce qui permet d'accroître l'efficacité de collection du signal. De plus, la maîtrise des techniques de nanofabrication du diamant et d'implantation des centres NV, permettront probablement de contrôler finement la distance entre le centre NV unique et l'extrémité de la pointe.

L'utilisation de sondes magnétiques basées sur des nanodiamants reste tout de même plus simple expérimentalement, et permet de sélectionner l'orientation du centre NV utilisé. Ces deux approches sont donc complémentaires, et ce sera probablement un avantage pour le groupe que de les maîtriser toutes les deux.

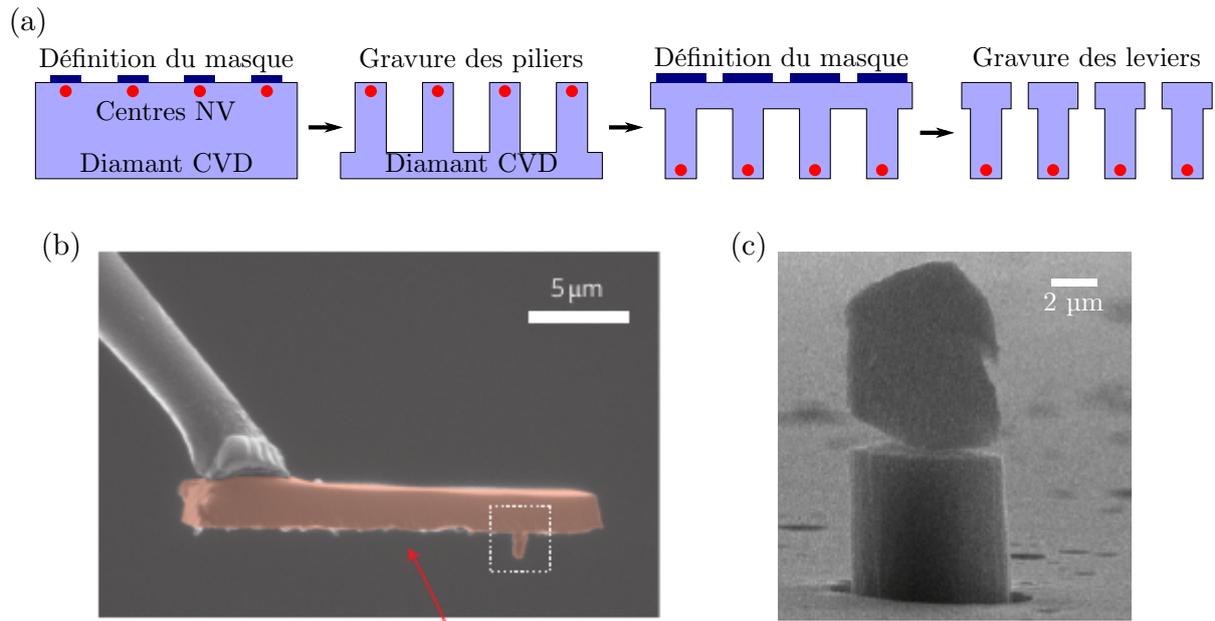


FIGURE 5.3 : (a) - Procédure pour la fabrication de pointes tout diamant. (b) - Exemple de pointe finalisée, réalisée par P. Maletinsky à l'université d'Harvard [70]. (c) - Premiers essais de gravure du diamant par V. Mille au LSPM (Université Villetaneuse/Paris 13).

5.2.3 Magnéto-métrie à centre NV à température cryogénique

De nombreux phénomènes magnétiques ne se dévoilent qu'à température cryogénique. Il est donc extrêmement intéressant de disposer d'un magnétomètre pouvant fonctionner à une température de quelques Kelvin. La sensibilité et la résolution de la magnéto-métrie à centre NV pourraient alors être mises à profit pour la compréhension de phénomènes physiques nouveaux.

La supraconductivité est un exemple très connu de phénomène magnétique ne se produisant uniquement à basse température. Il s'agit d'un domaine d'étude extrêmement actif, mettant à profit de nombreuses méthodes de magnéto-métrie [8]. Cependant, l'étude de vortex supraconducteur isolé reste difficile, puisque les magnétomètres SQUID sont trop peu résolus, et que leur structure est perturbée par l'utilisation d'une pointe magnétique dans le cas d'études MFM [7]. La magnéto-métrie à centre NV semble donc parfaitement adaptée pour l'étude de telles problématiques.

Un second excellent exemple, concerne les propriétés magnétiques du graphène. En effet, si les propriétés de transport électronique du graphène ont été étudiées de manière approfondie, tant théoriquement qu'expérimentalement, le magnétisme orbital de ce matériau demeure largement inexploité expérimentalement, en dépit de prédictions théoriques étonnantes [9, 10]. En effet, la susceptibilité magnétique de Landau χ_L est proportionnelle à l'inverse de la masse effective des électrons, qui est connue pour s'annuler aux points de Dirac. La susceptibilité magnétique devrait alors diverger, et un écrantage efficace des champs magnétiques extérieurs est attendu. Mettre en évidence un tel phénomène s'avère cependant difficile, puisque cet effet est rapidement moyenné spatialement, à cause des impuretés du réseau [179]. Il est donc important de posséder une sonde magnétique na-

nométrique et non perturbative. Encore une fois, la magnéto­métrie à centre NV paraît parfaitement adaptée à une telle application.

Enfin, dans un domaine un peu différent, un challenge intéressant, à basse température, serait l'étude de systèmes de type aimant moléculaire [180]. De tels systèmes ont des propriétés remarquables, qui en font des candidats de choix pour des applications en spintronique [6], et pour l'information quantique [181]. Il serait alors probablement enrichissant de venir étudier l'interaction entre le spin unique du centre NV, et un tel système à nombre de spin élevé. Un couplage entre ces deux objets laisse alors envisager des applications prometteuses pour le traitement quantique de l'information [18].

Ainsi les propriétés uniques de la magnéto­métrie à centre NV devrait permettre d'adresser de nombreux domaines passionnants de la physique moderne, et contribuer à leur compréhension profonde.

A

Centre NV dans un champ magnétique

A.1 Résolution du Hamiltonien

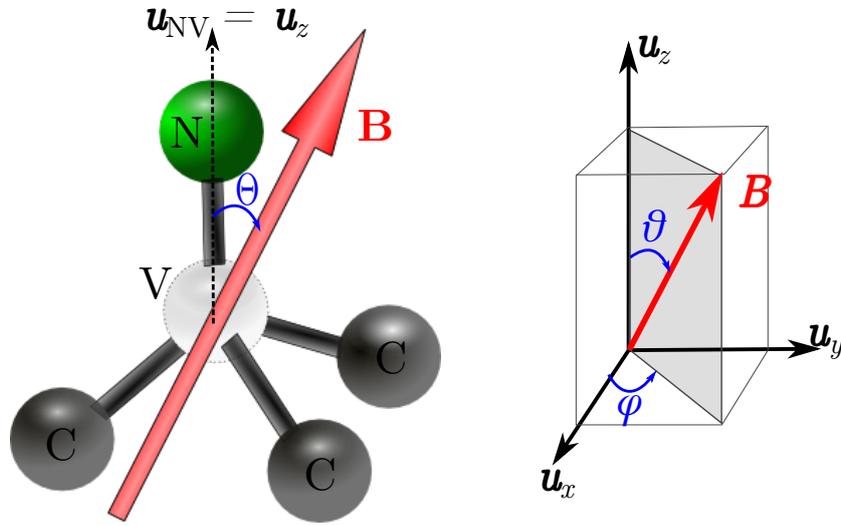


FIGURE A.1 : Centre NV dans un champ magnétique. Nous utilisons le repère XYZ où \hat{u}_z est l'axe du centre NV. Le champ magnétique est aussi décrit par ses coordonnées sphériques (B_0, θ, φ) dans ce repère.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que le Hamiltonien qui décrit la physique du centre NV dans un champ magnétique s'écrit :

$$\mathcal{H}/h = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{A.1})$$

où g est le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, \mathbf{B} le champ magnétique appliqué, et D et E sont les paramètres de levée de dégénérescence sans champ. Les matrices de Pauli s'écrivent alors, dans le repère XYZ lié au centre NV (Fig. A.1),

$$S_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, S_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \text{ et } S_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Donc

$$\mathcal{H}/h = \begin{pmatrix} \frac{D}{3} + g\mu_B B_Z & g\mu_B \frac{B_X - iB_Y}{\sqrt{2}} & E \\ g\mu_B \frac{B_X + iB_Y}{\sqrt{2}} & -2\frac{D}{3} & g\mu_B \frac{B_X - iB_Y}{\sqrt{2}} \\ E & g\mu_B \frac{B_X + iB_Y}{\sqrt{2}} & \frac{D}{3} - g\mu_B B_Z \end{pmatrix}$$

où le champ magnétique est décrit dans la base relative au centre NV. En coordonnées sphériques nous avons donc (Fig. A.1) :

$$\begin{cases} B_X = B_0 \sin \theta \cos \varphi \\ B_Y = B_0 \sin \theta \sin \varphi \\ B_Z = B_0 \cos \theta \end{cases}$$

Afin de déterminer les valeurs propres de ce système il nous faut calculer le polynôme caractéristique $\Pi_{\mathcal{H}}$ associé à \mathcal{H} . On a alors :

$$\Pi_{\mathcal{H}} = \det(\mathcal{H} - \lambda Id) \quad (\text{A.2})$$

$$= -\lambda^3 - \left(\frac{D^3}{3} + E^2 + \beta^2 \right) \lambda - \frac{\beta^2}{2} \Delta - \frac{D}{6} (4E^2 + \beta^2) + \frac{2}{27} D^3 \quad (\text{A.3})$$

où $\beta = g\mu_B B_0$ et $\Delta = D \cos 2\theta + 2E \cos 2\phi \sin^2 \theta$.

Il est alors possible de déterminer les énergies propres associées à ce Hamiltonien, puisque son polynôme caractéristique est d'ordre trois à racines réelles. Celles-ci sont accessibles en utilisant, par exemple, la méthode de Cardan [182]. Cependant, ce calcul fastidieux n'a qu'un intérêt limité pour la suite, et fournit des expressions relativement complexes. Nous ne nous encombrerons donc pas de cette étape dans le cadre de ce manuscrit. Nous nous contenterons d'une résolution numérique permettant de déterminer, une fois tous les paramètres physiques du problème donnés, quels sont les états et les fonctions propres associés au système.

Il reste cependant possible de tirer une information intéressante de cette équation. En effet le polynôme caractéristique s'écrit sous la forme $\lambda^3 + p\lambda + q = 0$, il admet donc trois racines e_0 , e_+ et e_- que l'on sait réelles puisque \mathcal{H} est hermitien. On en déduit donc

$$\begin{cases} -(e_0 + e_+ + e_-) = 0 \\ e_0 e_+ + e_+ e_- + e_0 e_- = p \\ e_0 e_+ e_- = q \end{cases}$$

Nous nous intéressons ici à la position spectrale des résonances magnétiques du centre NV, $\nu_{-1} = e_- - e_0$ et $\nu_{+1} = e_+ - e_0$. Nous pouvons ainsi déduire du polynôme caractéristique du système les équations suivantes :

$$\begin{cases} \beta^2 = \frac{1}{3} (\nu_{-1}^2 + \nu_{+1}^2 - \nu_{-1} \nu_{+1} - D^2 - 3E^2) \\ \Delta = \frac{1}{27\beta^2} [7D^3 - 2(\nu_{-1} + \nu_{+1})(2\nu_{+1} - \nu_{-1})(2\nu_{-1} - \nu_{+1}) - 3D(9E^2 + \nu_{-1}^2 + \nu_{+1}^2 - \nu_{-1} \nu_{+1})] \end{cases}$$

Comme expérimentalement $D \gg E$ on peut supposer que $\Delta \approx D \cos 2\theta$.

Ainsi, la connaissance de la position spectrale des deux raies de résonance du centre NV, permet d'obtenir deux informations sur le champ magnétique, son amplitude B_0 et son angle par rapport à l'axe du centre NV θ .

A.2 Cas d'un champ de faible amplitude

Pour des champs de faible amplitude, c'est à dire $D \gg g\mu_B|B|$, les termes diagonaux du Hamiltonien sont dominants. On a alors

$$\mathcal{H}/h = \begin{pmatrix} \frac{D}{3} + g\mu_B B_Z & 0 & E \\ 0 & -2\frac{D}{3} & 0 \\ E & 0 & \frac{D}{3} - g\mu_B B_Z \end{pmatrix}$$

Le polynôme caractéristique de ce système est alors :

$$\begin{aligned} \Pi_{\mathcal{H}} &= \det(\mathcal{H} - \lambda Id) & (A.4) \\ &= \left(-\frac{2D}{3} - \lambda\right) \left(-\frac{D}{3} - \sqrt{(g\mu_B B_Z)^2 + E^2} - \lambda\right) \left(-\frac{D}{3} - \sqrt{(g\mu_B B_Z)^2 + E^2} - \lambda\right) \end{aligned}$$

Nous déduisons des valeurs propres de ce système la position spectrale des raies ESR du centre NV dans ce régime :

$$\nu_{\pm 1} = D \pm \sqrt{(g\mu_B B_Z)^2 + E^2}$$

qui se simplifie en

$$\nu_{\pm 1} = D \pm g\mu_B B_Z$$

lorsque $g\mu_B|B| \gg E$.

Notons que pour un champ magnétique aligné avec l'axe du centre NV, comme $B_Z \gg (B_X, B_Y)$, le Hamiltonien est le même que pour des champs faibles, et donc les résultats sont identiques.

A.3 Cas d'un champ orthogonal

Nous considérons ici le cas d'un champ parfaitement orthogonal au centre NV, pour fixer les idées nous le choisirons selon $\hat{\mathbf{u}}_X$.

$$\mathcal{H}/h = \begin{pmatrix} \frac{D}{3} & g\mu_B \frac{B_X}{\sqrt{2}} & E \\ g\mu_B \frac{B_X}{\sqrt{2}} & -2\frac{D}{3} & g\mu_B \frac{B_X}{\sqrt{2}} \\ E & g\mu_B \frac{B_x}{\sqrt{2}} & \frac{D}{3} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{\mathcal{H}} &= \det(\mathcal{H} - \lambda Id) & (A.6) \\ &= \left(\frac{D}{3} - \lambda\right) \left(-\frac{D + 3\sqrt{4(g\mu_B B_X)^2 + D^2}}{6} - \lambda\right) \left(-\frac{D - 3\sqrt{4(g\mu_B B_X)^2 + D^2}}{6} - \lambda\right) \end{aligned} \quad (A.7)$$

La position spectrale des raies ESR du centre NV est alors donnée par :

$$\begin{cases} \nu_{+1} &= \sqrt{4(g\mu_B B_X)^2 + D^2} \\ \nu_{-1} &= \frac{D + \sqrt{4(g\mu_B B_X)^2 + D^2}}{2} \end{cases}$$

On observe alors que, pour un champ magnétique $B_X \gg \frac{\hbar}{g\mu_B} D$, l'axe de quantification est fixé par le champ magnétique selon l'axe $\hat{\mathbf{u}}_X$.

B

Calcul du champ de fuite généré par une structure magnétique

B.1 Champ émis par un pavé uniformément aimanté

Afin de traiter le champ magnétique émis par toute structure micromagnétique, nous nous ramènerons toujours au cas d'un pavé uniformément aimanté.

Afin de calculer le champ issu d'une telle structure il existe deux approches possibles. La première consiste à considérer ce pavé comme une boucle de courant. Elle a été utilisée, dans un contexte similaire à celui présenté ici, par le groupe de A. Yacobi   Harvard [70]. La seconde consiste à tenir compte du fait que le champ de fuite émis par un pavé aimanté est équivalent au champ de fuite du même pavé comportant des charges magnétiques en surface. C'est cette seconde approche que nous avons décidé de suivre.

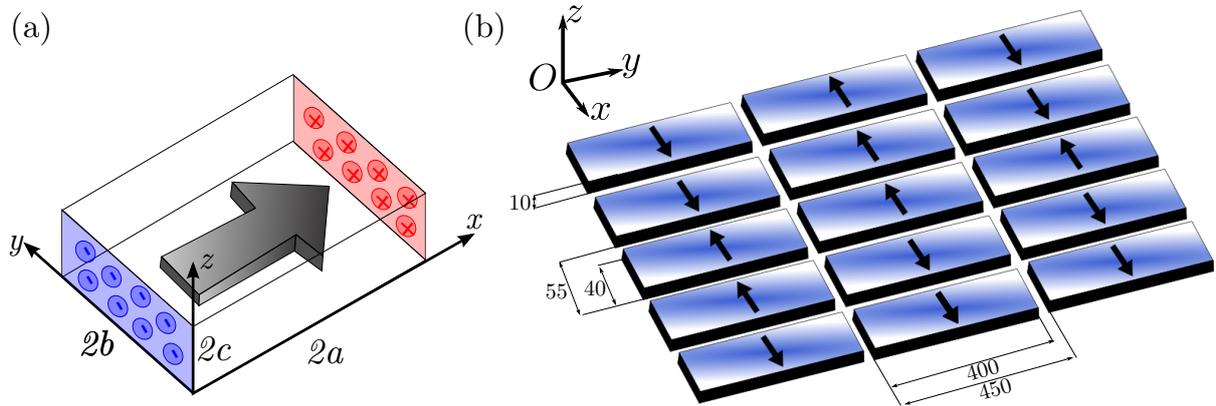


FIGURE B.1 : (a) - Modèle d'un bit magnétique, aimanté selon l'axe $\hat{\mathbf{u}}_x$, de taille $2a \times 2b \times 2c$. (b) - Modèle du disque magnétique utilisé dans le chapitre 3.

Ainsi, le champ magnétique généré par un pavé de taille $2a \times 2b \times 2c$, aimanté selon l'axe $\hat{\mathbf{u}}_x$, d'aimantation à saturation M_s , peut être calculé à l'aide de la théorie magnétostatique (Fig. B.1-(a)). Cette structure génère un potentiel

$$V = \frac{1}{4\pi} \int_{-b}^b \int_{-c}^c \frac{\mu_0 M_s dz' dy'}{\sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}} - \frac{1}{4\pi} \int_{-b}^b \int_{-c}^c \frac{\mu_0 M_s dz' dy'}{\sqrt{(x+a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}},$$

et donc un champ magnétique $\mathbf{B} = -\nabla V$.

Le calcul de ce champ fournit alors les relations suivantes, pour les trois composantes du champ de fuite :

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

B.2 Simulation du disque dur magnétique

Pour obtenir une simulation du disque dur utilisé expérimentalement, nous utilisons le modèle de disque dur décrit sur la figure B.1-(b), composé par une matrice de bits de taille $50 \times 400 \times 10 \text{ nm}^3$. L'orientation de chacun des bits est alors tirée au hasard, selon $\hat{\mathbf{u}}_x$ ou selon $-\hat{\mathbf{u}}_x$. Ainsi, le champ magnétique total est obtenu par la sommation de la contribution de chaque bit, calculé à l'aide des relations décrites dans le paragraphe précédent.

Afin de supprimer les effets de bord le calcul est effectué sur une matrice de bits large, et seul le centre de la distribution sera conservé.

B.3 Calcul micromagnétique

Pour calculer le champ magnétique émis par une structure micromagnétique, celle-ci est, dans un premier temps, modélisée à l'aide du logiciel OOMMF. Ce logiciel permet alors de retourner l'aimantation stable de la structure [169]. Le logiciel OOMMF décompose le problème en cellules d'aimantation fixe $\mathbf{M} = M_x \hat{\mathbf{u}}_x + M_y \hat{\mathbf{u}}_y + M_z \hat{\mathbf{u}}_z$. Ainsi le champ de fuite émis par chacune des cellules est équivalent au champ émis par trois pavés aimantés selon $\hat{\mathbf{u}}_x$, $\hat{\mathbf{u}}_y$ et $\hat{\mathbf{u}}_z$ avec une aimantation respective M_x , M_y et M_z . Le calcul du champ magnétique totale revient alors simplement à sommer les contributions de toutes les cellules, elles même décomposées en la somme de trois pavés aimantés.



Bibliographie

- [1] A. Hubert et R. Schafer. *Magnetic Domains*. Springer (1998).
- [2] U. Hartmann. “Magnetic force microscopy.” *Ann. Rev. Mat. Sci.*, **29**, 53 (1999).
- [3] M. R. Freeman et B. C. Choi. “Advances in magnetic microscopy.” *Science*, **294**, 1484 (2001).
- [4] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, et D. D. Awschalom. “Observation of the spin hall effect in semiconductors.” *Science*, **306**, 1910 (2004).
- [5] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, et N. P. Ong. “Anomalous hall effect.” *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 1539 (2010).
- [6] L. Bogani et W. Wernsdorfer. “Molecular spintronics using single-molecule magnets.” *Nat. Mat.*, **7**, 179 (2008).
- [7] L. Luan. *Magnetic force microscopy studies of unconventional superconductors single vortex manipulation and magnetic penetration depth measurements*. Thèse de Doctorat, Stanford University (2011).
- [8] S. J. Bending. “Local magnetic probes of superconductors.” *Adv. in Phys.*, **48**, 449 (1999).
- [9] J. W. McClure. “Diamagnetism of graphite.” *Phys. Rev.*, **104**, 666 (1956).
- [10] O. V. Yazyev. “Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures.” *Rep. Prog. Phys.*, **73**, 056501 (2010).
- [11] L. T. Hall, *et al.* “Monitoring ion-channel function in real time through quantum decoherence.” *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 18777 (2010).
- [12] R. Kleiner, D. Koelle, F. Ludwig, et J. Clarke. “Superconducting quantum interference devices : State of the art and applications.” *Proc. IEEE*, **92**, 1534 (2004).
- [13] L. T. Hall, *et al.* “High spatial and temporal resolution wide-field imaging of neuron activity using quantum NV-diamond.” *Sci. Rep.*, **2** (2012).
- [14] J. B. Aguayo, S. J. Blackband, J. Schoeniger, M. A. Mattingly, et M. Hintermann. “Nuclear magnetic resonance imaging of a single cell.” *Nature*, **322**, 190 (1986).
- [15] C. Degen, M. Poggio, H. J. Mamin, C. T. Rettner, et D. Rugar. “Nanoscale magnetic resonance imaging.” *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**, 1313 (2009).

-
- [16] C. A. Meriles, L. Jiang, G. Goldstein, J. S. Hodges, J. Maze, M. D. Lukin, et P. Cappellaro. “Imaging mesoscopic nuclear spin noise with a diamond magnetometer.” *J. Chem. Phys.*, **133**, 124105 (2010).
- [17] D. Rugar, J. Sidles, et A. Hero. “Single-spin magnetic resonance force microscopy.” *Nature*, **430** (2004).
- [18] P. Rabl, S. J. Kolkowitz, F. H. L. Koppens, J. G. E. Harris, P. Zoller, et M. D. Lukin. “A quantum spin transducer based on nanoelectromechanical resonator arrays.” *Nat. Phys.*, **6**, 602 (2010).
- [19] M. S. Grinolds, S. Hong, P. Maletinsky, L. Luan, M. D. Lukin, R. L. Walsworth, et A. Yacoby. “Nanoscale magnetic imaging of a single electron spin under ambient conditions.” *arXiv :1209.0203* (2012).
- [20] D. Budker et M. Romalis. “Optical magnetometry.” *Nat. Phys.*, **3**, 227 (2007).
- [21] V. Shah, S. Knappe, P. D. D. Schwindt, et J. Kitching. “Subpicotesla atomic magnetometry with a microfabricated vapour cell.” *Nat. Photonics*, **1**, 649 (2007).
- [22] A. M. Chang, *et al.* “Scanning hall probe microscopy.” *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1974–1976 (1992).
- [23] G. Boero, M. Demierre, P.-A. Besse, et R. Popovic. “Micro-hall devices : performance, technologies and applications.” *Sensors Actuat. A*, **106**, 314 (2003).
- [24] A. Sandhu, A. Okamoto, I. Shibusaki, et A. Oral. “Nano and micro hall-effect sensors for room-temperature scanning hall probe microscopy.” *Microelectron. Eng.*, **73**, 524–528 (2004).
- [25] J. R. Kirtley, M. B. Ketchen, K. G. Stawiasz, J. Z. Sun, W. J. Gallagher, S. H. Blanton, et S. J. Wind. “High-resolution scanning SQUID microscope.” *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1138 (1995).
- [26] M. I. Faley, U. Poppe, K. Urban, D. N. Paulson, et R. L. Fagaly. “A new generation of the hts multilayer dc-squid magnetometers and gradiometers.” *Journal of Physics : Conference Series*, page 1199 (2006).
- [27] F. Baudenbacher, L. E. Fong, J. R. Holzer, et M. Radparvar. “Monolithic low-transition-temperature superconducting magnetometers for high resolution imaging magnetic fields of room temperature samples.” *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3487 (2003).
- [28] J. R. Kirtley. “Fundamental studies of superconductors using scanning magnetic imaging.” *Rep. Prog. Phys.*, **73**, 126501 (2010).
- [29] J.-P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, et M. Monthieux. “Carbon nanotube superconducting quantum interference device.” *Nat. Nano.*, **1**, 53 (2006).
- [30] A. Finkler, *et al.* “Self-aligned nanoscale SQUID on a tip.” *Nano Lett.*, **10**, 1046 (2010).
- [31] Y. Martin et H. K. Wickramasinghe. “Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution.” *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1455 (1987).
- [32] J. A. Sidles, J. L. Garbini, K. J. Bruland, D. Rugar, O. Züger, S. Hoen, et C. S. Yannoni. “Magnetic resonance force microscopy.” *Reviews of Modern Physics*, **67**, 249 (1995).

- [33] B. M. Chernobrod et G. P. Berman. “Spin microscope based on optically detected magnetic resonance.” *J. Appl. Phys.*, **97**, 014903–014903 (2005).
- [34] J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, J. Bernard, M. Orritt, et R. Brown. “Optical detection of magnetic resonance in a single molecule.” *Nature*, **363**, 244 (1993).
- [35] 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 (1993).
- [36] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, et C. V. Borczyskowski. “Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers.” *Science*, **276**, 2012 (1997).
- [37] J. M. Taylor, *et al.* “High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution.” *Nat. Phys*, **4**, 810 (2008).
- [38] C. Degen. “Nanoscale magnetometry : Microscopy with single spins.” *Nat. Nano.*, **3**, 643 (2008).
- [39] J. R. Maze, *et al.* “Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond.” *Nature*, **455**, 644 (2008).
- [40] G. Balasubramanian, *et al.* “Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions.” *Nature*, **455**, 648 (2008).
- [41] P. Muret, P.-N. Volpe, T.-N. Tran-Thi, J. Pernot, C. Hoarau, F. Omnès, et T. Teraji. “Schottky diode architectures on p-type diamond for fast switching, high forward current density and high breakdown field rectifiers.” *Diam. Rel. Mat.*, **20**, 285 (2011).
- [42] J. Achard, *et al.* “Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics.” *Diam. Rel. Mat.*, **20**, 145 (2011).
- [43] M. Bonnauron, S. Saada, L. Rousseau, G. Lissorgues, C. Mer, et P. Bergonzo. “High aspect ratio diamond microelectrode array for neuronal activity measurements.” *Diam. Rel. Mat.*, **17**, 1399 (2008).
- [44] A. E. Hadjinicolaou, *et al.* “Electrical stimulation of retinal ganglion cells with diamond and the development of an all diamond retinal prosthesis.” *Biomaterials*, **33**, 5812 (2012).
- [45] K. C. Lee, *et al.* “Entangling macroscopic diamonds at room temperature.” *Science*, **334**, 1253 (2011).
- [46] T. E. Glover, *et al.* “X-ray and optical wave mixing.” *Nature*, **488**, 603 (2012).
- [47] A. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond : A Data Handbook*. Springer, 1 edition (2001). ISBN 354066582X.
- [48] Y. Chang, *et al.* “Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds.” *Nat. Nano.*, **3**, 284 (2008).
- [49] J. Wrachtrup et F. Jelezko. “Processing quantum information in diamond.” *J. Phys. : Condens. Matter*, **18**, S807 (2006).
- [50] Y. Mita. “Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation.” *Phys. Rev. B*, **53**, 11360 (1996).

-
- [51] T. Gaebel, *et al.* “Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond.” *Appl. Phys. B*, **82**, 243 (2005).
- [52] 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.” *arXiv :1209.0268* (2012).
- [53] V. Jacques, J. D. Murray, F. Marquier, D. Chauvat, F. Grosshans, F. Treussart, et J.-F. Roch. “Enhancing single-molecule photostability by optical feedback from quantum jump detection.” *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 203307 (2008).
- [54] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, et B. Dubertret. “Towards non-blinking colloidal quantum dots.” *Nat. Mat.*, **7**, 659 (2008).
- [55] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, et P. Grangier. “Single photon quantum cryptography.” *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002).
- [56] R. Alléaume, *et al.* “Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source.” *New J. Phys.*, **6**, 92 (2004).
- [57] V. Jacques, E. Wu, F. Grosshans, F. Treussart, P. Grangier, A. Aspect, et J.-F. Roch. “Experimental realization of wheeler’s delayed-choice gedanken experiment.” *Science*, **315**, 966 (2007).
- [58] V. Jacques. *Source de photons uniques et interférences à un seul photon. de l’expérience des fentes d’young au choix retardé.* Thèse de Doctorat, ENS Cachan (2007).
- [59] P. Neumann. *Towards a room temperature solid state quantum processor — The nitrogen-vacancy center in diamond.* Thèse de Doctorat, Stuttgart (2012).
- [60] L. Childress. *Coherent manipulation of single quantum systems in the solid state.* Thèse de Doctorat, Harvard University (2007).
- [61] A. Batalov, *et al.* “Low temperature studies of the excited-state structure of negatively charged nitrogen-vacancy color centers in diamond.” *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 195506 (2009).
- [62] L. J. Rogers, S. Armstrong, M. J. Sellars, et N. B. Manson. “Infrared emission of the NV centre in diamond : Zeeman and uniaxial stress studies.” *New J. Phys.*, **10**, 103024 (2008).
- [63] V. M. Acosta, A. Jarmola, E. Bauch, et D. Budker. “Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond.” *Phys. Rev. B*, **82**, 201202 (2010).
- [64] 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 J. Phys.*, **13**, 025019 (2011).
- [65] L. Robledo, H. Bernien, T. v. d. Sar, et R. Hanson. “Spin dynamics in the optical cycle of single nitrogen-vacancy centres in diamond.” *New J. Phys.*, **13**, 025013 (2011).
- [66] J. P. Tetienne, L. Rondin, P. Spinicelli, M. Chipaux, T. Debuisschert, J. F. Roch, et V. Jacques. “Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond : Application to all-optical magnetic imaging.” *arXiv :1206.1201* (2012).

- [67] C. Cohen-Tannoudji, J. DuPont-Roc, S. Haroche, et F. Laloë. “Detection of the static magnetic field produced by the oriented nuclei of optically pumped ^3He gas.” *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 758 (1969).
- [68] P. Neumann, *et al.* “Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance.” *New J. Phys.*, **11**, 013017 (2009).
- [69] N. D. Lai, D. Zheng, F. Jelezko, F. Treussart, et J. Roch. “Influence of a static magnetic field on the photoluminescence of an ensemble of nitrogen-vacancy color centers in a diamond single-crystal.” *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 133101 (2009).
- [70] P. Maletinsky, *et al.* “A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres.” *Nat. Nano.*, **7**, 320 (2012).
- [71] T. P. M. Alegre, C. Santori, G. Medeiros-Ribeiro, et R. G. Beausoleil. “Polarization-selective excitation of nitrogen vacancy centers in diamond.” *Phys. Rev. B*, **76** (2007).
- [72] D. Zheng. *Study and manipulation of photoluminescent NV color center in diamond*. Thèse de Doctorat, ENS de Cachan, ENS Cachan (2009).
- [73] A. Dréau, M. Lesik, L. Rondin, P. Spinicelli, O. Arcizet, J. Roch, et V. Jacques. “Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced dc magnetic field sensitivity.” *Phys. Rev. B*, **84**, 195204 (2011).
- [74] T. M. Babinec, B. J. M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J. R. Maze, P. R. Hemmer, et M. Lonkar. “A diamond nanowire single-photon source.” *Nat. Nano.*, **5**, 195 (2010).
- [75] J. Riedrich-Möller, *et al.* “One- and two-dimensional photonic crystal microcavities in single crystal diamond.” *Nat. Nano.*, **7**, 69 (2012).
- [76] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, et P. Grangier. “Nonclassical radiation from diamond nanocrystals.” *Phys. Rev. A*, **64** (2001).
- [77] J. J. Greffet, J. P. Hugonin, M. Besbes, N. D. Lai, F. Treussart, et J. F. Roch. “Diamond particles as nanoantennas for nitrogen-vacancy color centers.” *arXiv :1107.0502* (2011).
- [78] P. Siyushev, *et al.* “Monolithic diamond optics for single photon detection.” *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 241902 (2010).
- [79] A. Faraon, P. E. Barclay, C. Santori, K.-M. C. Fu, et R. G. Beausoleil. “Resonant enhancement of the zero-phonon emission from a colour centre in a diamond cavity.” *Nature Photonics*, **5**, 301 (2011).
- [80] I. Bayn, *et al.* “Processing of photonic crystal nanocavity for quantum information in diamond.” *Diam. Rel. Mat.*, **20**, 937 (2011).
- [81] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, et R. H. Wentorf. “Man-made diamonds.” *Nature*, **176**, 51 (1955).
- [82] A. Tallaire, *et al.* “Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition.” *Diam. Rel. Mat.*, **15**, 1700 (2006).
- [83] K. Schmetzer. “High pressure high temperature treatment of diamonds—A review of the patent literature from five decades (1960-2009).” *Journal of Gemmology*, **32**, 52 (2010).

-
- [84] G. de Lange, D. Ristè, V. V. Dobrovitski, et R. Hanson. “Single-spin magnetometry with multipulse sensing sequences.” *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 080802 (2011).
- [85] P. C. Maurer, *et al.* “Room-temperature quantum bit memory exceeding one second.” *Science*, **336**, 1283 (2012).
- [86] G. Balasubramanian, *et al.* “Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond.” *Nat. Mat.*, **8**, 383 (2009).
- [87] M. Markham, J. Dodson, G. Scarsbrook, D. Twitchen, G. Balasubramanian, F. Jelezko, et J. Wrachtrup. “CVD diamond for spintronics.” *Diam. Rel. Mat.*, **20**, 134 (2011).
- [88] S. Hong, M. S. Grinolds, P. Maletinsky, R. L. Walsworth, M. D. Lukin, et A. Yacoby. “Coherent, mechanical control of a single electronic spin.” *arXiv :1202.1823* (2012).
- [89] G. Waldherr, *et al.* “Dark states of single Nitrogen-Vacancy centers in diamond unraveled by single shot NMR.” *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 157601 (2011).
- [90] N. M. Nusran, M. U. Momeen, et M. V. G. Dutt. “High-dynamic-range magnetometry with a single electronic spin in diamond.” *Nat. Nano.*, **7**, 109 (2011).
- [91] V. Acosta, *et al.* “Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications.” *Phys. Rev. B*, **80** (2009).
- [92] L. M. Pham, *et al.* “Magnetic field imaging with nitrogen-vacancy ensembles.” *New J. Phys.*, **13**, 045021 (2011).
- [93] S. Steinert, *et al.* “High sensitivity magnetic imaging using an array of spins in diamond.” *Rev. Sci. Instrum.*, **81**, 043705 (2010).
- [94] B. J. Maertz, A. P. Wijnheijmer, G. D. Fuchs, M. E. Nowakowski, et D. D. Awschalom. “Vector magnetic field microscopy using nitrogen vacancy centers in diamond.” *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 092504 (2010).
- [95] A. Gali, M. Fyta, et E. Kaxiras. “Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond : Electronic structure and hyperfine tensors.” *Phys. Rev. B*, **77**, 155206 (2008).
- [96] F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, et J. Roch. “Photoluminescence of single colour defects in 50 nm diamond nanocrystals.” *Physica B*, **376–377**, 926 (2006).
- [97] C. Santori, P. Barclay, K. Fu, et R. Beausoleil. “Vertical distribution of nitrogen-vacancy centers in diamond formed by ion implantation and annealing.” *Phys. Rev. B*, **79** (2009).
- [98] J. Botsoa, *et al.* “Optimal conditions for NV⁻ center formation in type-1b diamond studied using photoluminescence and positron annihilation spectroscopies.” *Phys. Rev. B*, **84**, 125209 (2011).
- [99] F. Waldermann, *et al.* “Creating diamond color centers for quantum optical applications.” *Diam. Rel. Mat.*, **16**, 1887 (2007).
- [100] J. Tisler, *et al.* “Fluorescence and spin properties of defects in single digit nanodiamonds.” *ACS Nano*, **3**, 1959 (2009).
- [101] G. Binnig, C. F. Quate, et C. Gerber. “Atomic force microscope.” *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).

- [102] L. Le Xuan. *Génération de seconde harmonique à l'échelle nanométrique : nano-cristaux de KTP, exaltation par un réseau métallique*. Thèse de Doctorat, ENS Cachan (2009).
- [103] A. Slablab. *Étude de la génération de rayonnement optique de seconde harmonique dans les systèmes nanométrique*. Thèse de Doctorat, ENS Cachan (2010).
- [104] T. Wilson. *Confocal Microscopy*. Academic Press Inc (1990). ISBN 0127572708.
- [105] S. Reynaud. “La fluorescence de résonance : étude par la méthode de l’atome habillé.” *Ann. Phys.*, **8**, 315 (1983).
- [106] R. Brouri, A. Beveratos, J. P. Poizat, et P. Grangier. “Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond.” *Opt. Lett.*, **25**, 1294–1296 (2000).
- [107] C. Gerry et P. Knight. *Introductory Quantum Optics*. Cambridge University Press (2004). ISBN 052152735X.
- [108] A. Beveratos. *Réalisation expérimentale d’une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés dans le diamant : application à la cryptographie quantique*. Thèse de Doctorat, Institut d’optique (2002).
- [109] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, J. R. Rabeau, et A. S. Barnard. “Prediction and measurement of the Size-Dependent stability of fluorescence in diamond over the entire nanoscale.” *Nano Lett.*, **9**, 3555 (2009).
- [110] M. V. Hauf, *et al.* “Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond.” *Phys. Rev. B*, **83**, 081304 (2011).
- [111] R. J. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato, et D. D. Awschalom. “Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond.” *Nat. Phys*, **1**, 94 (2005).
- [112] N. Manson et J. Harrison. “Photo-ionization of the nitrogen-vacancy center in diamond.” *Diam. Rel. Mat.*, **14**, 1705 (2005).
- [113] P. Siyushev, H. Pinto, A. Gali, F. Jelezko, et J. Wrachtrup. “Low temperature studies of charge dynamics of nitrogen-vacancy defect in diamond.” *arXiv :1204.4898* (2012).
- [114] J. Steeds, S. Charles, J. Davies, et I. Griffin. “Photoluminescence microscopy of TEM irradiated diamond.” *Diam. Rel. Mat.*, **9**, 397 (2000).
- [115] J. Ristein. “Electronic properties of diamond surfaces — blessing or curse for devices?” *Diam. Rel. Mat.*, **9**, 1129 (2000).
- [116] N.-W. Ashcroft et N.-D. Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences (2002). ISBN 2868835775.
- [117] B. Grotz, *et al.* “Charge state manipulation of qubits in diamond.” *Nat. Com.*, **3**, 729 (2012).
- [118] E. Kim, V. M. Acosta, E. Bauch, D. Budker, et P. R. Hemmer. “Electron spin resonance shift and linewidth broadening of nitrogen-vacancy centers in diamond as a function of electron irradiation dose.” *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 082410 (2012).
- [119] A. T. Collins. “The fermi level in diamond.” *J. Phys. : Condens. Matter*, **14**, 3743 (2002).

-
- [120] A. T. Collins, A. Connor, C.-H. Ly, A. Shareef, et P. M. Spear. “High-temperature annealing of optical centers in type-i diamond.” *J. Appl. Phys.*, **97**, 083517 (2005).
- [121] C. Nebel. “Surface transfer-doping of h-terminated diamond with adsorbates.” *New Diamond Front. Carbon Technol.*, **15**, 247 (2005).
- [122] P. D. A. Krueger. *Carbon Materials and Nanotechnology*. Wiley Online Library (2010). ISBN 9783527318032, 9783527629602.
- [123] V. Pichot, M. Comet, E. Fousson, C. Baras, A. Senger, F. Le Normand, et D. Spitzer. “An efficient purification method for detonation nanodiamonds.” *Diam. Rel. Mat.*, **17**, 13 (2008).
- [124] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, et Y. Gogotsi. “Control of sp²/sp³ carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air.” *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11635 (2006).
- [125] T. Gaebel, C. Bradac, J. Chen, J. Say, L. Brown, P. Hemmer, et J. Rabeau. “Size-reduction of nanodiamonds via air oxidation.” *Diam. Rel. Mat.*, **21**, 28 (2012).
- [126] L. S. Hounsome, R. Jones, P. M. Martineau, D. Fisher, M. J. Shaw, P. R. Briddon, et S. Öberg. “Origin of brown coloration in diamond.” *Phys. Rev. B*, **73**, 125203 (2006).
- [127] B. Naydenov, *et al.* “Increasing the coherence time of single electron spins in diamond by high temperature annealing.” *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 242511 (2010).
- [128] B. R. Smith, D. Gruber, et T. Plakhotnik. “The effects of surface oxidation on luminescence of nano diamonds.” *Diam. Rel. Mat.*, **19**, 314 (2010).
- [129] H. J. Mamin, C. T. Rettner, M. H. Sherwood, L. Gao, et D. Rugar. “High field-gradient dysprosium tips for magnetic resonance force microscopy.” *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 013102 (2012).
- [130] M. S. Grinolds, P. Maletinsky, S. Hong, M. D. Lukin, R. L. Walsworth, et A. Yacoby. “Quantum control of proximal spins using nanoscale magnetic resonance imaging.” *Nat. Phys.*, **7**, 687 (2011).
- [131] O. Arcizet, V. Jacques, A. Siria, P. Poncharal, P. Vincent, et S. Seidelin. “A single nitrogen-vacancy defect coupled to a nanomechanical oscillator.” *Nat. Phys.*, **7**, 879 (2011).
- [132] S. Kolkowitz, A. C. B. Jayich, Q. P. Unterreithmeier, S. D. Bennett, P. Rabl, J. G. E. Harris, et M. D. Lukin. “Coherent sensing of a mechanical resonator with a single-spin qubit.” *Science*, **335**, 1603 (2012).
- [133] “Attocube - pioneers of precision.” <http://www.attocube.com/>.
- [134] T. Akiyama, U. Staufer, N. F. de Rooij, P. Frederix, et A. Engel. “Symmetrically arranged quartz tuning fork with soft cantilever for intermittent contact mode atomic force microscopy.” *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 112 (2003).
- [135] K. Karrai et R. D. Grober. “Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes.” *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1842 (1995).
- [136] S. Kühn, C. Hettich, C. Schmitt, J.-P. Poizat, et V. Sandoghdar. “Diamond colour centres as a nanoscopic light source for scanning near field optical microscopy.” *J. Microsc.*, **202**, 2 (2001).

- [137] A. Cuche, A. Drezet, J. Roch, F. Treussart, et S. Huant. “Grafting fluorescent nanodiamonds onto optical tips.” *J. Nanophotonics*, **4**, 043506 (2010).
- [138] A. Cuche. *Sondes actives pour l’optique en champ proche à base de nanoparticules isolantes ou de nanodiamants fluorescents*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2009).
- [139] R. S. Schoenfeld et W. Harneit. “Real time magnetic field sensing and imaging using a single spin in diamond.” *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 030802 (2011).
- [140] G. E. Maciel, P. D. Ellis, et D. C. Hofer. “Carbon-13 chemical shifts of the carbonyl group. v. observation of a deuterium isotope effect using carbon-13 field-frequency lock.” *J. Phys. Chem.*, **71**, 2160–2164 (1967).
- [141] T. Shinjo. “Magnetic vortex core observation in circular dots of permalloy.” *Science*, **289**, 930 (2000).
- [142] S. A. Wolf, *et al.* “Spintronics : A spin-based electronics vision for the future.” *Science*, **294**, 1488 (2001).
- [143] I. Zutíć, J. Fabian, et S. Das Sarma. “Spintronics : Fundamentals and applications.” *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 323 (2004).
- [144] W. F. Brown. *Micromagnetics*. Krieger Pub Co (1963). ISBN 0882756656.
- [145] T. L. Gilbert. “A lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetization field.” *Phys. Rev.*, **100** (1955).
- [146] T. Gilbert. “A phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials.” *IEEE Transactions on Magnetics*, **40**, 3443 (2004).
- [147] P. Fischer, M.-Y. Im, S. Kasai, K. Yamada, T. Ono, et A. Thiaville. “X-ray imaging of vortex cores in confined magnetic structures.” *Phys. Rev. B*, **83**, 212402 (2011).
- [148] A. Drews, B. Krüger, G. Meier, S. Bohlens, L. Bocklage, T. Matsuyama, et M. Bolte. “Current- and field-driven magnetic antivortices for nonvolatile data storage.” *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 062504 (2009).
- [149] A. Drews. *Dynamics of magnetic vortices and antivortices*. Thèse de Doctorat, Universität Hamburg, Hamburg (2009).
- [150] B. Pigeau, *et al.* “A frequency-controlled magnetic vortex memory.” *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 132506 (2010).
- [151] K. Yamada, S. Kasai, Y. Nakatani, K. Kobayashi, H. Kohno, A. Thiaville, et T. Ono. “Electrical switching of the vortex core in a magnetic disk.” *Nat. Mat.*, **6**, 270 (2007).
- [152] S.-B. Choe. “Vortex core-driven magnetization dynamics.” *Science*, **304**, 420 (2004).
- [153] S. Pollard, L. Huang, K. Buchanan, D. Arena, et Y. Zhu. “Direct dynamic imaging of non-adiabatic spin torque effects.” *Nature Communications*, **3**, 1028 (2012).
- [154] S. Sugimoto, Y. Fukuma, S. Kasai, T. Kimura, A. Barman, et Y. Otani. “Dynamics of coupled vortices in a pair of ferromagnetic disks.” *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011).
- [155] V. S. Pribiag, *et al.* “Magnetic vortex oscillator driven by d.c. spin-polarized current.” *Nat. Phys.*, **3**, 498 (2007).
- [156] A. Ruotolo, *et al.* “Phase-locking of magnetic vortices mediated by antivortices.” *Nat. Nano.*, **4**, 528 (2009).

-
- [157] D.-H. Kim, E. A. Rozhkova, I. V. Ulasov, S. D. Bader, T. Rajh, M. S. Lesniak, et V. Novosad. “Biofunctionalized magnetic-vortex microdiscs for targeted cancer-cell destruction.” *Nat. Mat.*, **9**, 165 (2010).
- [158] L. Landau et E. Lifshitz. “On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies.” *Phys. Z. Sowjetunion*, **8**, 101–114 (1935).
- [159] C. Kittel. “Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles.” *Phys. Rev.*, **70**, 965 (1946).
- [160] J. P. Park, P. Eames, D. M. Engebretson, J. Berezovsky, et P. A. Crowell. “Imaging of spin dynamics in closure domain and vortex structures.” *Phys. Rev. B*, **67**, 020403 (2003).
- [161] J. Raabe, R. Pulwey, R. Sattler, T. Schweinböck, J. Zweck, et D. Weiss. “Magnetization pattern of ferromagnetic nanodisks.” *J. Appl. Phys.*, **88**, 4437 (2000).
- [162] K. W. Chou, *et al.* “Direct observation of the vortex core magnetization and its dynamics.” *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 202505 (2007).
- [163] A. Wachowiak. “Direct observation of internal spin structure of magnetic vortex cores.” *Science*, **298**, 577 (2002).
- [164] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, et G. Materlik. “Absorption of circularly polarized x rays in iron.” *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 737 (1987).
- [165] S. Heinze. “Real-space imaging of two-dimensional antiferromagnetism on the atomic scale.” *Science*, **288**, 1805 (2000).
- [166] B. Vellekoop, L. Abelman, S. Porthun, et C. Lodder. “On the determination of the internal magnetic structure by magnetic force microscopy.” *J. Magn. Magn. Mater.*, **190**, 148 (1998).
- [167] J. M. García, A. Thiaville, J. Miltat, K. J. Kirk, J. N. Chapman, et F. Alouges. “Quantitative interpretation of magnetic force microscopy images from soft patterned elements.” *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 656 (2001).
- [168] T. Häberle, *et al.* “Towards quantitative magnetic force microscopy : theory and experiment.” *New J. Phys.*, **14**, 043044 (2012).
- [169] M. J. Donahue et D. G. Porter. “OOMMF user’s guide, version 1.0.” Rapport Technique Interagency Report NISTIR 6376,, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (1999).
- [170] B. Pigeau, G. de Loubens, O. Klein, A. Riegler, F. Lochner, G. Schmidt, et L. W. Molenkamp. “Optimal control of vortex-core polarity by resonant microwave pulses.” *Nat. Phys.*, **7**, 26 (2010).
- [171] I. M. Miron, *et al.* “Fast current-induced domain-wall motion controlled by the rashba effect.” *Nat. Mat.*, **10**, 419 (2011).
- [172] M. Geiselmann, *et al.* “3D optical manipulation of a single electron spin.” *arXiv :1207.0650* (2012).
- [173] B. Buchler, T. Kalkbrenner, C. Hettich, et V. Sandoghdar. “Measuring the quantum efficiency of the optical emission of single radiating dipoles using a scanning mirror.” *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005).

- [174] S. Petit-Watelot, *et al.* “Commensurability and chaos in magnetic vortex oscillations.” *Nat. Phys.*, **8**, 682 (2012).
- [175] G. Tatara et H. Kohno. “Theory of current-driven domain wall motion : Spin transfer versus momentum transfer.” *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004).
- [176] S. Heinze, *et al.* “Spontaneous atomic-scale magnetic skyrmion lattice in two dimensions.” *Nat. Phys.*, **7**, 713 (2011).
- [177] 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 J. Phys.*, **13**, 035024 (2011).
- [178] P. Spinicelli, *et al.* “Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of CN⁻ molecules through nanoapertures.” *New J. Phys.*, **13**, 025014 (2011).
- [179] M. Koshino et T. Ando. “Diamagnetism in disordered graphene.” *Phys. Rev. B*, **75**, 235333 (2007).
- [180] D. Gatteschi, R. Sessoli, et J. Villain. *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press, USA (2006). ISBN 9780198567530.
- [181] S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Müller, et B. Barbara. “Quantum oscillations in a molecular magnet.” *Nature*, **453**, 203 (2008).
- [182] G. Cardano. *Ars Magna or the Rules of Algebra*. Dover Publications Inc., new edition edition (1994). ISBN 0486678113.

RÉSUMÉ

L'imagerie de champs magnétiques de faible amplitude avec une résolution spatiale à l'échelle nanométrique est un enjeu important dans de nombreux domaines de la physique et pour de multiples applications, que ce soit par exemple en science des matériaux pour le stockage magnétique de l'information, ou bien en optique quantique afin de pouvoir contrôler un spin individuel utilisé comme bit quantique, ou encore en biophysique pour l'étude structurale de protéines par résonance magnétique. Dans ce contexte, cette thèse décrit la réalisation d'un magnétomètre à balayage fondé sur la réponse magnétique du spin électronique d'un centre coloré NV du diamant. Un tel magnétomètre présente des propriétés sans équivalent, en combinant une résolution spatiale sub-nanométrique, assurée par la dimension atomique du capteur, et une très haute sensibilité ($< 1 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$), ceci même à température ambiante. De plus la mesure de champ magnétique est quantitative et non perturbative, offrant ainsi un avantage majeur par rapport à la microscopie à force magnétique couramment utilisée pour l'imagerie magnétique de nanostructures.

Nous aborderons, dans un premier temps, les problématiques liées à la fabrication de la sonde magnétique, constituée par un centre coloré NV unique dans un nanocristal de diamant positionné à l'extrémité d'une pointe AFM. Les propriétés de ce magnétomètre seront caractérisées en imageant le champ de fuite d'un disque dur magnétique. Cette étude nous permettra d'introduire différentes méthodes d'imagerie magnétique et de comparer leurs performances. Le magnétomètre à centre NV sera par la suite utilisé pour imager des distributions d'aimantation vortex dans des plots ferromagnétiques, dont le cœur est connu pour être l'un des objets les plus petits du micromagnétisme, le rendant extrêmement difficile à observer.

Les propriétés du magnétomètre à centre coloré NV du diamant, démontrées dans cette thèse, ouvrent la voie à de nombreuses études en nanomagnétisme et en spintronique.

ABSTRACT

Imaging weak magnetic fields at the nanoscale is a challenge for many field of reasearch, and for a wide range of applications, such as in material science, for the magnetic storage of the information, or in quantum optics with the opportunity to control a single spin used as a quantum bit, or in biophysics where magnetic resonance can enable structural imaging of a protein. In that context, this thesis describes the realisation of a scanning probe magnetometer based on the electron spin resonance of a single NV colour centre in diamond. Such a magnetometer provides unprecedented properties, consisting of a sub-nanometric spatial resolution, given by the effective atomic size of the defect, combined with a high sensitivity ($< 1\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$), even at room temperature. Moreover magnetic field ca be measured quantitatively, with no perturbation induced, which is a major asset comparing to what can be done using the usual magnetic force microscopy technique.

We will first describe the realisation of the magnetic probe, consisting of a single NV colour centre in a diamond nanocrystal, grafted at the apex of an AFM tip. Properties of this magnetometer will be then characterized by imaging the stray field generated by a magnetic hard disk. Different imaging techniques will be presented, and compared during this study. Finally, magnetic vortex in patterned ferromagnetic thin film will be imaged, especially the vortex core, which is known to be one of the smallest object of micromagnetism.

The exceptional properties of NV based magnetometry, demonstrated in ths work, might enable various applications in nanomagnetisms and spintronics.