



**HAL**  
open science

# Spins individuels dans le diamant pour l'information quantique

Anaïs Dréau

► **To cite this version:**

Anaïs Dréau. Spins individuels dans le diamant pour l'information quantique. Physique Quantique [quant-ph]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2013. Français. NNT : 2013DENS0055 . tel-01156590

**HAL Id: tel-01156590**

**<https://theses.hal.science/tel-01156590>**

Submitted on 27 May 2015

**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**  
Domaine : Sciences Physiques

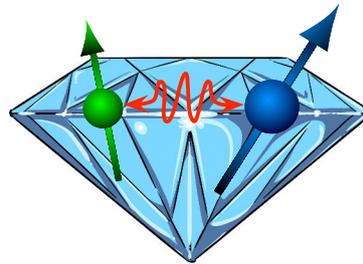
*présentée et soutenue publiquement le 5 décembre 2013 par*

Anaïs DRÉAU

*pour obtenir le diplôme de doctorat de l'École Normale Supérieure de Cachan*

Sujet :

**SPINS INDIVIDUELS DANS LE DIAMANT  
POUR L'INFORMATION QUANTIQUE**



*devant le jury composé de :*

|                            |                    |
|----------------------------|--------------------|
| M. Michel BRUNE            | Président          |
| Mme Isabelle ROBERT-PHILIP | Examinatrice       |
| M. Franck BALESTRO         | Examineur          |
| M. Xavier MARIE            | Rapporteur         |
| M. Fedor JELEZKO           | Rapporteur         |
| M. Vincent JACQUES         | Encadrant          |
| M. Jean-François ROCH      | Directeur de thèse |



*A ma famille.*





# Remerciements

A l'heure de clore ce manuscrit, il y a de nombreuses personnes que je souhaite remercier pour leur aide, leur travail et leur bonne humeur durant ces trois années de doctorat passées au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan.

Tout d'abord, je souhaite adresser un grand merci à l'équipe de Nano-photonique quantique avec laquelle j'ai eu le plaisir de travailler durant ces trois ans.

Parmi toutes les personnes passionnantes et passionnées que j'ai eu la chance de côtoyer au quotidien pendant cette thèse, je tiens à remercier sincèrement Vincent JACQUES, mon encadrant de thèse. Vincent, ce fût un plaisir de travailler avec toi et je ne regrette pas d'être revenue frapper à la porte du LPQM quelques années après mon stage de L3. Merci pour ce que tu m'as appris, tes encouragements, et ta patience vis-à-vis de mon caractère «breton».

Mes remerciements vont également à mon directeur de thèse, Jean-François ROCH, pour m'avoir fait confiance sur ce projet de thèse.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Margarita LESIK, Pierre JAMONNEAU et Sandoko KOSEN pour les nombreuses heures passées sur l'expérience à chercher des centres, enregistrer des spectres ou aligner le champ magnétique. Un grand merci aussi autres habitants de la «grotte» avec lesquels j'ai partagé l'exaltation de la salle de manip' : Loïc RONDIN, Jean-Philippe TÉTIENNE, Thomas HINGANT, Abdallah SLABLAB et Ludovic MAYER, et ma précieuse voisine de table optique : Marie-Pierre ADAM. Je compte sur la nouvelle génération pour que les bonnes traditions culinaires du labo ne se perdent pas.

Je suis également reconnaissante envers Frédéric GROSSHANS pour les nombreuses discussions scientifiques dont j'ai pu profiter.

Bon vent pour les nouvelles aventures qui vous attendent au Laboratoire Aimé Cotton et ailleurs.

---

L'aide théorique de Jeronimo MAZE, de la Pontificia Universidad Católica de Santiago, au Chili, nous fût précieuse à maintes reprises pour comprendre et modéliser les résultats expérimentaux de cette thèse. *He aprendido mucho con esta colaboración científica. Muchas gracias Jero para eso. Me encantaría volver a Santiago.*

J'ai été très heureuse de pouvoir collaborer avec l'équipe de Patrice BERTET et de Daniel ESTÈVE du laboratoire SPEC, au CEA Saclay sur leur projet de système quantique hybride. Je les en remercie énormément, ainsi que Yui KUBO, pour cette chance.

Ma reconnaissance va également à Patrice VALLADE et Michel LÉCRIVAIN, du laboratoire SATIE, à l'ENS de Cachan, pour leur précieuse aide technique sur l'expérience. Merci également à Guillaume HERAULT, ainsi qu'à Denis LABROUSSE et à Fabien ADAM pour leur aide sur la fabrication des plaques de circuits imprimés.

Je remercie aussi Thierry DEBUSSCHERT de THALES, François SILVA et Josselin ACHARD du LIMHP à Villetaneuse, ainsi que Sébastien PEZZAGNA et Jan MEIJER, précédemment affiliés à l'accélérateur Rubion à Bochum, pour le projet d'implantation au travers de nano-masques.

Mes remerciements vont également à Fedor JELEZKO, Xavier MARIE, Michel BRUNE, Isabelle ROBERT-PHILIP et Franck BALESTRO pour m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse. Je remercie également Michel BRUNE d'en avoir assuré la présidence, ainsi que Xavier MARIE et Fedor JELEZKO d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire de thèse.

J'exprime ma gratitude envers Isabelle LEDOUX-RAK, directrice du LPQM, pour m'avoir acceptée dans son laboratoire et pour m'avoir accordé de son temps à chaque fois que j'en avais besoin. J'ai eu la chance d'y rencontrer et d'apprendre à connaître des personnes fascinantes venant des quatre coins du monde et qui m'ont beaucoup appris, et je les remercie également. En particulier, je souhaite remercier un incontournable du LPQM, Clément LAFARGUE, pour sa bonne humeur communicative dont le laboratoire a tant profité.

C'est avec une certaine nostalgie que je quitte le département de Physique de l'ENS de Cachan, qui m'a accueillie d'abord en tant qu'élève puis en tant que monitrice. A ce titre, je remercie Emmanuelle DELEPORTE de m'avoir permise d'effectuer une mission d'enseignement dans ce département. J'adresse mes remerciements à Colin LOPEZ pour la fabrication de la carte FPGA. Je suis très reconnaissante envers Zina CHALLAL et à Christian OLLIER pour leur incroyable gentillesse et les nombreux services qu'ils m'ont rendus. Je remercie également Luc FLORIOT et Jean CVIKLINSKI pour leur aide. Merci aussi Jean-Baptiste DESMOULINS pour son soutien humoristique et ses chocolats. Mes pensées vont également à Jean-Luc LAGARDE qui nous a malheureusement quitté au tout début de sa retraite.

---

Et puisque la vie ne se résume pas seulement au travail - aussi captivant soit-il - je remercie très fort mes amis, notamment le groupe de la GH délocalisée, de PA et de Vannes, pour leur soutien et leur joie de vivre durant ces trois années. J'adresse particulièrement ma reconnaissance à Lara B.T. et à Morgane B.B. pour leurs nombreux encouragements emailistiques et caféinés, ainsi qu'aux inconnu(e)s qui déposaient des victuailles devant ma porte pendant la rédaction.

Ma gratitude va tout spécialement à Alex pour son important soutien et sa patience durant cette thèse, surtout à la fin.

Enfin, je remercie du fond du cœur ma famille, pour son soutien précieux et sans faille depuis tant d'années.





# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Remerciements</b>   | <b>5</b>  |
| <b>Tables des matières</b>   | <b>11</b> |
| <b>Introduction</b>  | <b>13</b> |
| <b>1 Le centre NV du diamant : un bit quantique à l'état solide</b>                                      | <b>19</b> |
| 1.1 Un atome artificiel niché dans le diamant . . . . .  | 21        |
| 1.1.1 Propriétés de photoluminescence . . . . .  | 22        |
| 1.1.2 Détection optique de la résonance magnétique de spin . . . . .                                     | 24        |
| 1.1.3 Contrôle cohérent de l'état de spin : oscillations de Rabi . . . . .                               | 29        |
| 1.2 Propriétés de cohérence . . . . .  | 32        |
| 1.2.1 Franges de Ramsey et temps de cohérence $T_2^*$ . . . . .  | 33        |
| 1.2.2 Influence de la pureté du matériau . . . . .   | 34        |
| 1.2.3 Extension des temps de cohérence par découplage dynamique . . . . .                                | 37        |
| 1.3 Couplage du centre NV à d'autres bits quantiques . . . . .   | 40        |
| 1.3.1 Intrication entre centres NV par couplage dipolaire magnétique . . . . .                           | 40        |
| 1.3.2 Système quantique hybride avec un bit quantique supraconducteur . . . . .                          | 43        |
| 1.3.3 Interaction hyperfine avec des spins nucléaires présents dans la ma-<br>trice de diamant . . . . . | 44        |
| <b>2 Détection optique de spins nucléaires individuels dans le diamant</b>                               | <b>47</b> |
| 2.1 Résonance magnétique de spin en régime impulsionnel . . . . .  | 48        |
| 2.1.1 Séquence de mesure impulsionnelle . . . . .  | 50        |
| 2.1.2 Structure hyperfine liée au spin nucléaire de l'azote du centre . . . . .                          | 51        |
| 2.1.3 Performances de la méthode . . . . .   | 53        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 2.2      | Détection de spins nucléaires de $^{13}\text{C}$ à l'échelle individuelle . . . . .         | 56         |
| 2.2.1    | Structure hyperfine de centre NV couplé à un $^{13}\text{C}$ . . . . .                      | 57         |
| 2.2.2    | Mesures spectrales des écarts hyperfins . . . . .   | 61         |
| <b>3</b> | <b>Initialisation de spins nucléaires individuels</b>                                       | <b>71</b>  |
| 3.1      | Polarisation à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité . . . . .                    | 73         |
| 3.1.1    | Modélisation du processus de polarisation . . . . .   | 73         |
| 3.1.2    | Mesures de l'efficacité de polarisation de $^{13}\text{C}$ individuels . . . . .            | 81         |
| 3.2      | Mesure projective via la détection du niveau de fluorescence du centre NV .                 | 86         |
| 3.2.1    | Principe de la mesure : porte logique C-not . . . . .                                       | 88         |
| 3.2.2    | Sauts quantiques d'un spin nucléaire de $^{13}\text{C}$ individuel . . . . .                | 90         |
| 3.2.3    | Fidélités de lecture et d'initialisation . . . . .  | 93         |
| 3.2.4    | Origine du phénomène de relaxation de l'état de spin nucléaire de $^{13}\text{C}$ . . . . . | 98         |
| 3.2.5    | Initialisation de deux spins nucléaires . . . . .   | 104        |
| 3.3      | Mesure projective via la détection de spectres de résonance magnétique . .                  | 109        |
| 3.3.1    | Séquence de mesure expérimentale . . . . .  | 109        |
| 3.3.2    | Sauts quantiques <i>dans le spectre</i> . . . . .   | 110        |
| 3.3.3    | Post-sélection des spectres . . . . .   | 112        |
| 3.3.4    | Différents régimes de corrélations de mesure . . . . .                                      | 114        |
| <b>4</b> | <b>Décohérence du centre NV induite par un bain de spins nucléaires</b>                     | <b>119</b> |
| 4.1      | Modélisation du mécanisme de décohérence en champ magnétique . . . . .                      | 121        |
| 4.1.1    | Expression du signal de précession libre . . . . .  | 122        |
| 4.1.2    | Comparaison des régimes de faible champ et de fort champ magnétique                         | 128        |
| 4.2      | Exaltation du temps de cohérence en régime de fort champ magnétique . .                     | 131        |
| 4.2.1    | Méthodes de simulation . . . . .  | 132        |
| 4.2.2    | Mesures expérimentales et résultats des simulations . . . . .                               | 133        |
| 4.3      | Partition du bain de spins . . . . .  | 137        |
| 4.3.1    | Partition du bain par coquilles . . . . .   | 137        |
| 4.3.2    | Partition du bain en cônes . . . . .  | 139        |
|          | <b>Conclusion</b>   | <b>143</b> |
| <b>A</b> | <b>Montage expérimental</b>   | <b>147</b> |
| A.1      | Détection de centres NV à l'échelle individuelle . . . . .                                  | 147        |
| A.1.1    | Dispositif expérimental . . . . .   | 147        |
| A.1.2    | Vérification de l'unicité des centres . . . . .   | 149        |
| A.2      | Manipulation de l'état de spin . . . . .  | 151        |
| A.2.1    | Génération du champ magnétique . . . . .  | 151        |

---

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| A.2.2    | Séquences impulsionnelles . . . . .   | 151        |
| A.2.3    | Alignement du champ magnétique aux croisements de niveaux . . . . .   | 151        |
| <b>B</b> | <b>Caractéristiques du signal de résonance magnétique en régime d'excitation continue</b>                                     | <b>153</b> |
| B.1      | Modélisation simplifiée de la dynamique de spin . . . . .   | 153        |
| B.1.1    | Définition de la sensibilité en champ magnétique . . . . .  | 155        |
| B.1.2    | Dynamique du système . . . . .  | 156        |
| B.1.3    | Prédictions du modèle . . . . .   | 160        |
| B.2      | Comparaison aux mesures expérimentales . . . . .  | 161        |
| B.2.1    | Evolution de la largeur et du contraste des raies de résonance . . . . .  | 162        |
| B.2.2    | Calcul de la sensibilité . . . . .  | 164        |
| <b>C</b> | <b>Mesure projective de <math>^{13}\text{C}</math> individuels</b>  | <b>169</b> |
| C.1      | Modélisation des distributions de photoluminescence conditionnelles sur l'état du spin nucléaire de $^{13}\text{C}$ . . . . . | 169        |
| C.2      | Sauts quantiques d'un $^{13}\text{C}$ de la famille O . . . . .   | 174        |
|          | <b>Bibliographie</b>  | <b>193</b> |



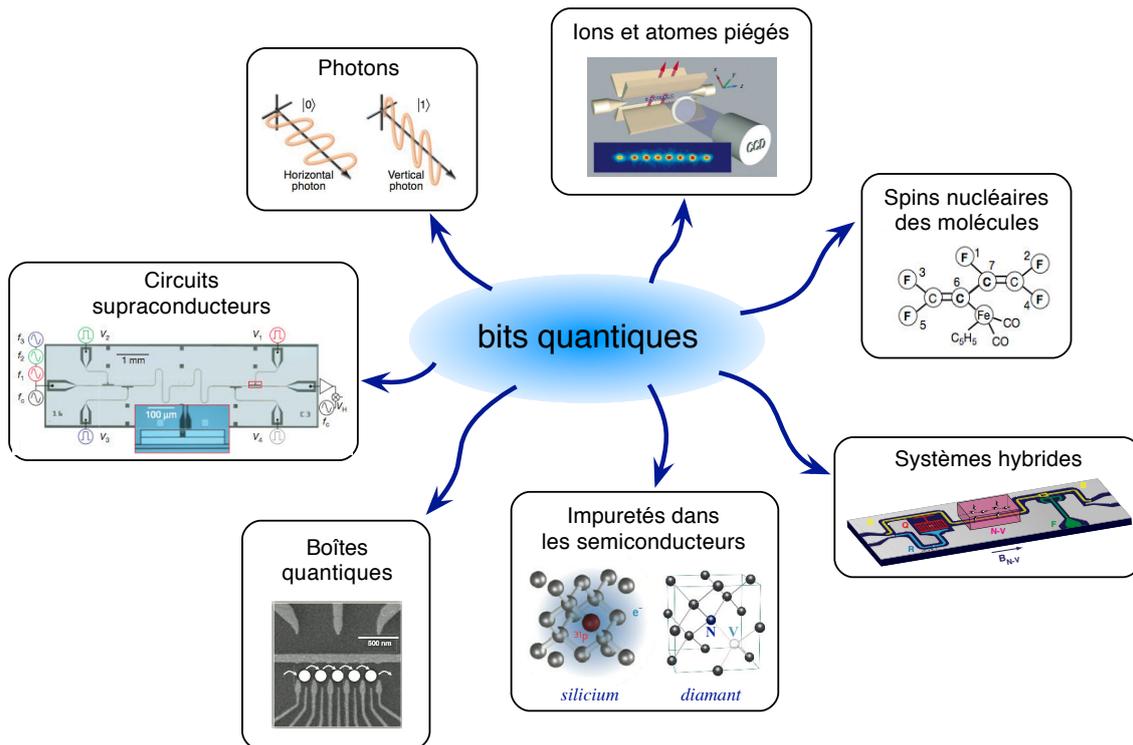


# Introduction

L'information quantique est née d'un problème concret : comment améliorer l'efficacité des algorithmes informatiques [1,2]. La première idée d'un ordinateur obéissant aux lois de la mécanique quantique, plutôt qu'aux seules lois de la physique classique, provient de Richard Feynman, qui proposa au début des années 80, d'utiliser un ordinateur quantique pour simuler efficacement les systèmes physiques [3]. Cependant, David Deutsch fût le premier à montrer explicitement, en 1985, qu'un ordinateur quantique surpassait tous les ordinateurs classiques en terme d'efficacité pour l'exécution de certaines tâches [1]. Dès lors, plusieurs algorithmes quantiques ont été proposés, dont les deux plus connus sont l'algorithme de recherche de Grover et l'algorithme de factorisation des nombres entiers de Shor. Grover a montré, en 1997, que l'utilisation de la superposition d'états quantiques permettait une réduction polynomiale du temps de recherche d'une entrée dans un registre d'éléments non classés [4]. Le célèbre algorithme de Shor, datant de 1994 et utilisant en plus la ressource quantique liée à l'intrication, permet une factorisation des nombres entiers en un temps croissant de manière polynomiale avec la taille du nombre [2]. En comparaison, un ordinateur classique nécessite un nombre d'étapes de calcul augmentant de façon exponentielle avec la taille du nombre à factoriser [5]. La meilleure efficacité de certains algorithmes quantiques par rapport à leurs équivalents classiques, a motivé de nombreuses recherches depuis deux décennies pour tenter de construire un système physique permettant leur implémentation.

Par analogie avec les ordinateurs classiques où l'information est codée sous forme de 0 et de 1, l'information quantique peut être codée sur l'état d'un système quantique à deux niveaux, qui forme alors un bit quantique [6]. La première étape pour construire un ordinateur quantique consiste à créer ces briques élémentaires, en isolant des systèmes quantiques individuels, dont l'état peut être initialisé, mesuré et contrôlé de manière cohérente [6]. La tâche est délicate car les systèmes quantiques sont très sensibles et fragiles vis-à-vis de leur

environnement [7]. Néanmoins, comme en témoigne l'échantillon proposé sur la Figure 1, qui montre plusieurs systèmes actuellement utilisés comme bits quantiques [8], le contrôle des objets quantiques individuels et leur diversité n'ont cessé de progresser depuis la première détection d'un ion unique en 1980 par l'équipe de Hans Dehmelt [9]. Les techniques de détection et de manipulation de systèmes quantiques individuels, qui sont au coeur du développement de l'information quantique, ont été l'objet du prix Nobel de Physique de 2012, attribué conjointement à Serge Haroche et à David Wineland.



**FIGURE 1** : Exemples de systèmes utilisés comme bits quantiques. Dans le sens des aiguilles d'un montre, en partant de la matrice de silicium, les images proviennent des références : [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16].

Une des stratégies pour créer ces bits quantiques consiste à isoler dans le vide, au moyen de pièges électromagnétiques, des systèmes atomiques individuels, ions [14] ou atomes neutres [17]. Du fait de leur excellente isolation de l'environnement, ces systèmes possèdent des temps de cohérence très longs et fournissent actuellement les meilleurs standards de temps et de fréquence [18]. Les difficultés expérimentales liées au piégeage et au refroidissement des systèmes atomiques individuels peuvent cependant inciter à se tourner vers les systèmes de la matière condensée. Ainsi, les spins nucléaires de molécules à l'état liquide peuvent être utilisés comme bits quantiques, en exploitant les techniques de résonance magnétique nucléaire [19]. Il est également possible de créer artificiellement

---

des systèmes possédant des niveaux d'énergie quantifiée, d'où le terme d'atomes artificiels les désignant. De tels systèmes peuvent être fabriqués en élaborant des nano-structures de semiconducteurs, portant le nom de boîtes quantiques, permettant de confiner un ou plusieurs électrons (ou trous) sur des dimensions nanométriques [20]. L'incorporation d'impuretés ou de défauts dans la maille cristalline des semiconducteurs permet également de créer des atomes artificiels nichés dans un matériau à l'état solide, tels les impuretés de phosphore dans le silicium [21] ou les centres colorés du diamant [22], qui sont au centre de ce mémoire de thèse. Les bits quantiques ne sont pas obligatoirement codés sur des objets de taille nanométrique. Ainsi, les circuits supraconducteurs, basés sur les fonctions Josephson, constituent des atomes artificiels très prometteurs, tout en possédant des dimensions micrométriques [12, 23]. Notons enfin que les bits quantiques peuvent également être codés sur l'état du champ électromagnétique [13, 24]. Les photons ont l'avantage de pouvoir transférer l'information quantique d'un point à un autre, d'où le terme de bits quantiques volants ou de *flying qubits* les désignant. Le couplage entre des bits quantiques stationnaires et des photons uniques est au coeur du développement des communications quantiques [25].

Cette liste de systèmes utilisés comme bits quantiques ne saurait être exhaustive. Nous pouvons cependant mentionner le développement de systèmes quantiques hybrides, combinant des bits quantiques de nature différente, dans le but de tirer profit des avantages de chacun, tout en s'affranchissant de leurs inconvénients [16, 26–29].

La seconde étape pour créer un ordinateur quantique permettant de réaliser des algorithmes quantiques consiste à coupler les bits quantiques entre eux afin de former un registre quantique. La première porte logique entre deux bits quantiques a été réalisée en 1995 par l'équipe de David Wineland sur un ion piégé [30]. Les ions piégés conservent actuellement le record du nombre de bits quantiques intriqués, qui est détenu par l'équipe de Rainer Blatt, à Innsbruck, pour quatorze bits quantiques intriqués [31]. Bien que la réalisation de portes logiques et d'états intriqués entre plusieurs bits quantiques ait été démontrée pour beaucoup de systèmes quantiques [8], la résolution de l'extensibilité des registres quantiques demeure toujours un problème. Un des enjeux actuels en information quantique consiste à coupler de manière cohérente de plus en plus de bits quantiques, tout en préservant de longs temps de cohérence et en maintenant des taux d'erreurs dans la manipulation cohérente des bits quantiques suffisamment faibles pour pouvoir être corrigés par des codes correcteurs d'erreurs [8]. Mon travail de thèse s'inscrit dans ce contexte, en utilisant comme bit quantique des spins individuels dans le diamant.

Au-delà des enjeux en information quantique, le contrôle des systèmes quantiques ouvre la voie à bien d'autres applications. D'un point de vue plus fondamental, de tels systèmes peuvent être utilisés pour étudier les mécanismes de décohérence à l'origine de la perte

---

de leurs propriétés quantiques. Suivant l'idée de Richard Feynman, l'assemblage maîtrisé d'objets quantiques pourrait être également utilisé pour simuler des systèmes physiques de matière condensée, dont la dynamique ne peut être calculée de manière analytique, ni de manière numérique en utilisant la puissance de calcul des ordinateurs classiques actuels [32,33]. La grande sensibilité des systèmes quantiques vis-à-vis de leur environnement peut également être mise à profit pour créer des capteurs ultraprécis de champ magnétique ou de température, offrant la possibilité d'applications dans les domaines variés allant de la spintronique [34] à la biophysique [35].

## Plan du mémoire

Mon travail de thèse a été dédié à l'étude de spins individuels dans le diamant dans la perspective d'applications en information quantique. Plus précisément, j'ai étudié des systèmes couplant le spin électronique de centres NV uniques avec des spins nucléaires voisins de la maille cristalline. Mon mémoire de thèse est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre (§1) sera consacré à une présentation générale des propriétés du centre NV qui permettent de l'utiliser comme bit quantique à l'état solide et à température ambiante. Tout d'abord, nous verrons que ces défauts cristallins peuvent être isolés à l'échelle individuelle. Nous aborderons ensuite les propriétés de spin du centre NV qui sont au coeur de son intérêt pour l'information quantique. Le niveau fondamental du centre NV est en effet un état triplet de spin électronique, lequel peut être initialisé et mesuré de façon tout optique, et contrôlé de manière cohérente au moyen d'un champ magnétique micro-onde [22]. Les longs temps de cohérence associés aux états de spin électronique du centre NV en font un système attractif pour l'information quantique. Cependant, afin d'être utilisé pour implémenter des algorithmes quantiques, ce système nécessite d'être couplé à d'autres bits quantiques.

*Le cadre général de ma thèse s'inscrit dans la thématique liée à l'augmentation de la taille du registre quantique basé sur le centre NV du diamant. A température ambiante, une des stratégies pour remédier au problème de l'extensibilité du registre quantique, consiste à créer un réseau de centres NV intriqués deux à deux par couplage magnétique dipolaire [36]. Atteindre cet objectif est actuellement un défi technologique dans la communauté. Dans le but de progresser dans cette voie, j'ai participé, au début de ma thèse, au développement d'une technique d'implantation permettant d'augmenter la résolution spatiale de création des centres NV dans les échantillons de diamant [37]. Ces résultats seront brièvement présentés à la fin du chapitre 1. Une autre solution pour augmenter le nombre de bits quantiques du registre consiste à tirer profit du couplage hyperfin avec des spins nucléaires présents dans la matrice de diamant. *La grande majorité de mon travail**

---

*de thèse a consisté à étudier les interactions de centres NV individuels avec des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  présents dans la matrice de diamant. Ces travaux font l'objet des autres chapitres de ce mémoire de thèse.*

Le deuxième chapitre (§2) sera consacré à la détection de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  couplés par interaction hyperfine à des centres NV uniques. Le principe de cette lecture repose sur une mesure spectroscopique à partir des spectres de résonance magnétique des centres NV. Nous allons d'abord analyser les performances d'une méthode de résonance magnétique en régime impulsionnel, permettant de s'affranchir totalement du problème d'élargissement de puissance. Cette méthode de détection sera ensuite mise à profit pour déceler le couplage hyperfin de centres NV uniques avec des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  disséminés aléatoirement dans la maille cristalline du diamant.

Dans le troisième chapitre (§3), nous aborderons des méthodes pour régler le problème d'initialisation de l'état des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ . En effet, contrairement au spin électronique du centre NV, les spins nucléaires ne peuvent pas être polarisés directement par pompage optique. Cependant, en tirant parti d'un mélange d'états de spin électronique et de spin nucléaire, les spins nucléaires de certains  $^{13}\text{C}$  peuvent être polarisés sous excitation optique. L'initialisation des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  peut également être effectuée en réalisant une mesure projective sur ces spins nucléaires par l'intermédiaire du spin électronique du centre NV. Nous analyserons dans ce chapitre deux méthodes pour implémenter cette mesure projective : soit par mesure du niveau de photoluminescence du centre NV, soit par mesure de sa fréquence de résonance.

Le dernier chapitre (§4) traitera des limitations des temps de cohérence des centres NV dans les échantillons de diamant ultrapurs. Bien que les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  puissent être utilisés comme ressources quantiques additionnelles du système, leur présence dans la matrice du diamant perturbe le bit quantique associé au centre NV. En effet, les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  éloignés du centre NV forment un bain qui déphase ses états de spin électronique. Nous commencerons par modéliser le mécanisme de décohérence du centre NV induit par son interaction hyperfine avec un bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ . Le phénomène d'exaltation du temps de cohérences des centres NV en régime de fort champ magnétique sera ensuite étudié. Enfin, la contribution des différents spins nucléaires du bain à la limitation du temps de cohérence du centre NV sera analysée suivant leur emplacement par rapport à celui-ci.



# Le centre NV du diamant : un bit quantique à l'état solide

## Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>Un atome artificiel niché dans le diamant . . . . .</b>                                    | <b>21</b> |
| 1.1.1      | Propriétés de photoluminescence . . . . .   | 22        |
| 1.1.2      | Détection optique de la résonance magnétique de spin . . . . .                                | 24        |
| 1.1.3      | Contrôle cohérent de l'état de spin : oscillations de Rabi . . . . .                          | 29        |
| <b>1.2</b> | <b>Propriétés de cohérence . . . . .</b>  | <b>32</b> |
| 1.2.1      | Franges de Ramsey et temps de cohérence $T_2^*$ . . . . .                                     | 33        |
| 1.2.2      | Influence de la pureté du matériau . . . . .  | 34        |
| 1.2.3      | Extension des temps de cohérence par découplage dynamique . . . . .                           | 37        |
| <b>1.3</b> | <b>Couplage du centre NV à d'autres bits quantiques . . . . .</b>                             | <b>40</b> |
| 1.3.1      | Intrication entre centres NV par couplage dipolaire magnétique . . . . .                      | 40        |
| 1.3.2      | Système quantique hybride avec un bit quantique supraconducteur . . . . .                     | 43        |
| 1.3.3      | Interaction hyperfine avec des spins nucléaires présents dans la matrice de diamant . . . . . | 44        |

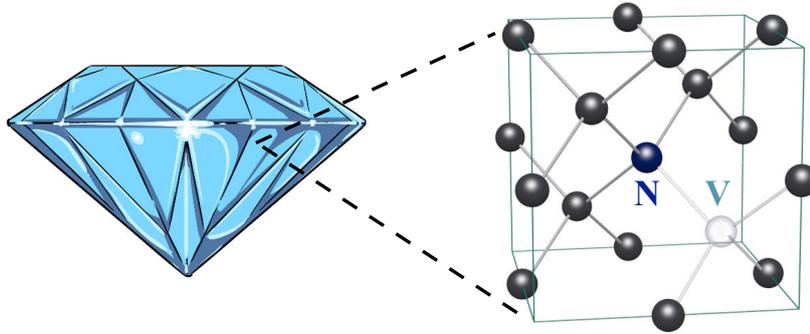
---

## Introduction

Le diamant est un matériau très étudié dans de nombreux domaines de la physique, liés tant à la recherche fondamentale qu'aux applications industrielles. Son attrait s'explique notamment par les exceptionnelles propriétés de sa maille cristalline, conséquence des fortes liaisons covalentes mises en jeu entre les atomes de carbone qui la constituent. Il s'agit en effet d'un matériau semi-conducteur à large bande interdite, de grande dureté, de forte conductivité thermique et de haute résistance à la corrosion et aux radiations, et possédant la température de Debye la plus élevée de tous les matériaux [38]. Une liste d'applications basées sur le diamant ne saurait être exhaustive mais il est néanmoins possible d'en citer quelques unes : conception de détecteurs en physique des particules [39], fabrication de composants électroniques de puissance [40], réalisation de rétine artificielle [41] ou encore vecteurs de médicaments pour la lutte anti-cancer [42].

Le diamant est également un matériau très intéressant du point de vue de ses défauts cristallins optiquement actifs [43]. Un de ses défauts ponctuels attire particulièrement l'attention des chercheurs depuis son isolation à l'échelle individuelle en 1997 [22]. Il s'agit du centre NV, de l'anglais *Nitrogen-Vacancy*, constitué d'un atome d'azote adjacent à une lacune dans la maille cristalline de carbone [Figure 1.1]. Ce défaut cristallin agit

comme un atome artificiel niché dans le diamant, émettant notamment une lumière de photoluminescence parfaitement photostable, ceci même à température ambiante.



**FIGURE 1.1 :** Maille de diamant hébergeant un centre NV, constitué d'une impureté d'azote (N) adjacente à une lacune (V), c'est-à-dire un atome de carbone manquant dans le réseau cristallin.

En plus de ses intéressantes propriétés optiques, le centre NV possède également des propriétés de spin remarquables. En effet, l'état fondamental de ce système possède un spin électronique  $S = 1$  [44], qui peut être préparé dans un état bien défini par pompage optique [22], manipulé de manière cohérente au moyen d'un champ magnétique micro-onde [45], et lu par une simple mesure de son signal de photoluminescence [22]. Un autre point fort du centre NV est qu'il possède des temps de cohérence très longs pour un système de matière condensée fonctionnant à température ambiante [46]. Cette haute isolation de l'environnement, alliée au haut degré de contrôle de son état de spin, en fait un système attractif pour les applications en information quantique à l'état solide et à température ambiante [47–52].

Ce chapitre constitue une introduction aux propriétés du centre NV, lesquelles permettent son utilisation comme bit quantique à l'état solide et à température ambiante. Dans une première partie (§1.1), nous montrerons que ce défaut cristallin agit comme un atome artificiel hébergé dans la matrice de diamant. Tout d'abord, nous évoquerons les propriétés de photoluminescence du centre NV et son isolation à l'échelle individuelle [22]. Puis, nous verrons que ce système possède un spin électronique, dont l'état peut être initialisé et mesuré de manière tout optique à température ambiante, et manipulé de manière cohérente au moyen d'impulsions micro-ondes [22].

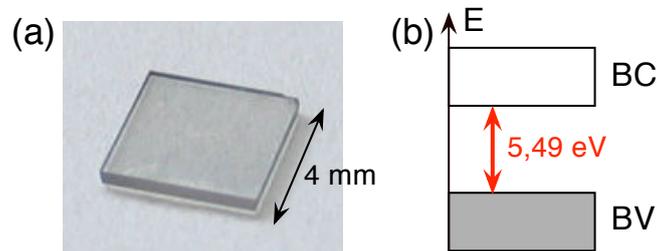
La structure de spin du centre NV permet d'isoler un système effectif à deux niveaux, pouvant être contrôlé et mesuré à température ambiante. Cependant, afin d'être utilisé comme bit quantique, ce système doit posséder des temps de cohérence beaucoup plus longs que les temps nécessaires à son initialisation et à sa manipulation [6]. La deuxième

partie de ce chapitre sera ainsi consacrée aux propriétés de cohérence des centres NV dans les échantillons massifs (§1.2). Nous verrons dans un premier temps comment implémenter la technique des franges de Ramsey pour mesurer le temps de cohérence  $T_2^*$  de centres NV uniques. Les liens entre le temps de cohérence et le type de diamant utilisé seront abordés par la suite. Le dernier paragraphe de cette partie traitera de l'augmentation des temps de cohérence des centres NV au moyen des techniques de découplage dynamique.

Le spin électronique du centre NV peut constituer un bit quantique prometteur, à la condition qu'il puisse être couplé à d'autres systèmes. La dernière partie de ce chapitre présentera différentes stratégies permettant d'augmenter le nombre de bits d'un registre quantique basée sur le spin électronique du centre NV (§1.3). Une solution naturelle consiste à intriquer des centres NV entre eux, au moyen du couplage magnétique dipolaire entre leurs spins électroniques [36]. Une autre stratégie consiste à créer des systèmes quantiques hybrides, en couplant le spin électronique du centre NV à d'autres systèmes, tels que des bits quantiques supraconducteurs [16], ou des spins nucléaires présents dans la matrice de diamant [47, 53].

## 1.1 Un atome artificiel niché dans le diamant

Comme tout matériau semi-conducteur, les propriétés du diamant peuvent être modifiées par dopage. L'énergie séparant la bande de conduction de la bande de valence est de 5,49 eV [43], correspondant à un rayonnement dans le domaine ultraviolet. En l'absence de défauts, ce matériau est donc parfaitement transparent dans le domaine visible [Figure 1.2] et possède un indice de réfraction moyen de  $n \sim 2,4$  [43]. La large bande interdite du diamant favorise l'existence de défauts optiquement actifs, communément appelés centres colorés. En effet, une condition *sine qua none* pour avoir émission de fluorescence est que l'état fondamental et le premier état électronique excité se trouvent dans la bande interdite du semi-conducteur [43].



**FIGURE 1.2 :** (a) Photographie d'un diamant massif ultrapur étudié en laboratoire. (b) Diagramme de bandes d'énergie du diamant. Une énergie de 5,45 eV sépare la bande de conduction (BC) de la bande de valence (BV).

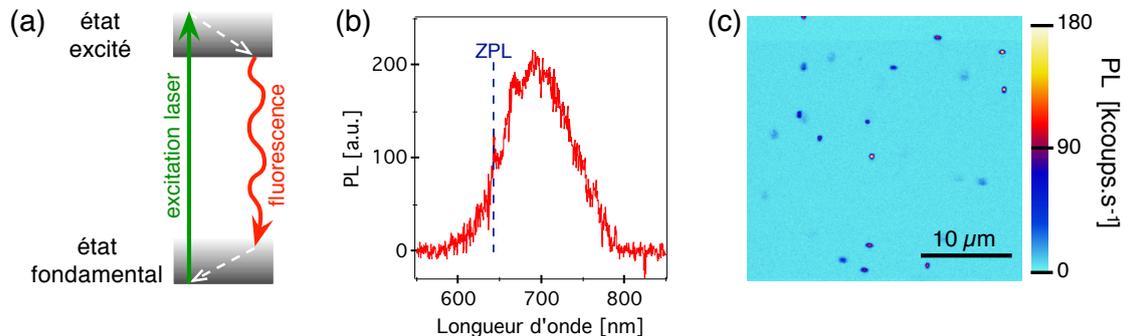
A ce jour, plus de 500 centres colorés ont été détectés dans le diamant [43]. Parmi

les nombreuses impuretés qui peuvent s'intégrer dans la matrice de diamant, l'azote mérite une attention toute particulière. Pour cause, cet élément est à l'origine de nombreux centres colorés, soit en tant que simple atome de substitution de la maille cristalline, soit en prenant part à des systèmes plus sophistiqués tels que des agrégats ou des complexes avec d'autres impuretés ou des lacunes [43]. Le centre coloré NV appartient à cette dernière famille de défauts.

Cette partie présentera en premier lieu les propriétés de photoluminescence du centre NV (§1.1.1). La deuxième partie sera consacrée aux caractéristiques de spin de ce défaut ponctuel et à la détection optique de sa résonance magnétique de spin électronique (§1.1.2). Enfin, nous verrons en dernière partie comment contrôler de manière cohérente l'état de spin d'un centre NV unique (§1.1.3).

### 1.1.1 Propriétés de photoluminescence

Le centre Nitrogen-Vacancy (NV) est un défaut de substitution du diamant, associant un atome d'azote et une lacune sur un site adjacent de la maille cristalline [Figure 1.1 (a)]. Ce défaut peut être considéré comme un atome artificiel piégé dans le cristal, car sa structure énergétique possède des niveaux quantifiés [Figure 1.3 (a)].

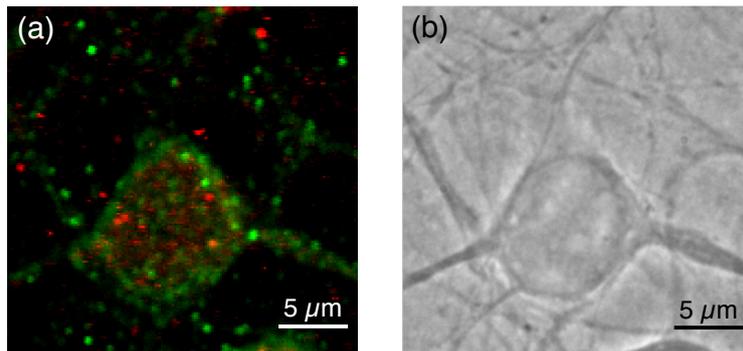


**FIGURE 1.3 :** (a) Structure simplifiée des niveaux d'énergie du centre NV, à température ambiante. Le centre NV peut être excité de manière non résonante par un rayonnement laser vert, et se désexciter en émettant un signal de photoluminescence dans le domaine rouge du spectre visible. (b) Spectre d'émission d'un centre NV à température ambiante, excité à la longueur d'onde de  $\lambda = 532$  nm. La raie zéro-phonon (ZPL) est à 637 nm, correspondant à une énergie de 1,95 eV. (c) Scan optique typique d'un diamant massif ultrapur, enregistré en microscopie optique confocale (voir annexe A). Les maxima de photoluminescence (PL) indiquent la présence de centres NV uniques.

Excité par un rayonnement laser vert, le centre NV émet une lumière de photoluminescence dans le rouge, comme schématisé sur la Figure 1.3 (a). Le spectre d'émission d'un centre NV unique, enregistré à température ambiante et sous une longueur d'onde

d'excitation typique de 532 nm [54], est montré sur la Figure 1.3 (b). Sa largeur spectrale est de l'ordre de 100 nm et provient du couplage aux phonons de la matrice de diamant [55]. La raie zéro-phonon se trouve à la longueur d'onde  $\lambda_{ZPL} = 637$  nm, correspondant à une énergie de 1.95 eV. De façon remarquable, la photoluminescence du centre NV ne souffre ni du problème de blanchiment, ni de celui de clignotement, qui affectent nombres d'émetteurs individuels tels que les molécules uniques [56] ou les boîtes quantiques semi-conductrices à température ambiante [57]. *La fluorescence du centre NV est ainsi parfaitement photostable, y compris à température ambiante* [22].

Cette propriété est largement exploitée pour l'imagerie en biophysique, où des nano-diamants comportant des centres NV sont utilisés comme marqueurs fluorescents [42, 58, 59]. La Figure 1.4 (a) montre, pour illustration, une image de neurone primaire de souris, contenant des nano-diamants riches en centres NV, utilisés pour étudier le trafic dans les dendrites. Le lecteur intéressé pourra trouver plus de détails sur l'utilisation de centres NV comme marqueurs fluorescents pour la biologie dans le manuscrit de thèse de Marie-Pierre Adam.



**FIGURE 1.4 :** (a) Image d'un neurone primaire de souris, enregistrée en microscopie confocale. Les points rouges correspondent à la fluorescence de centres NV situés dans des nano-diamants. La couleur verte correspond à l'émission de lumière provenant d'un marqueur fluorescent (FITC). (b) Image correspondante enregistrée en contraste de phase. Ces images sont extraites de la thèse de Marie-Pierre Adam, réalisée au LPQM, sous la direction de François Treussart.

Les premières études sur les centres NV remontent au début des années 60 [60] et reposaient sur des mesures d'ensemble. L'isolation de centres NV à l'échelle individuelle a été réalisée pour la première fois en 1997, par *Gruber et al.* [22]. Elle repose sur une technique standard de microscopie confocale de fluorescence [22]. Un scan optique typique d'un échantillon de diamant ultrapur est montré sur la Figure 1.3 (c). Chaque tache brillante correspond à l'émission de photoluminescence (PL) d'un centre NV individuel. Le dispositif expérimental utilisé pour détecter des centres NV uniques dans des échantillons

de diamant est décrit en détails dans l'annexe A. La parfaite photostabilité des centres NV, alliée à la possibilité de les isoler individuellement, permet de les utiliser comme sources stables de photons uniques, fonctionnant à température ambiante [61,62]. De telles sources ont été utilisées, par le passé, pour la réalisation de protocoles de cryptographie quantique en espace libre [63,64], et pour tester la dualité onde-particule de la lumière [65].

Au-delà de sa parfaite photostabilité à température ambiante, le centre NV possède également des propriétés de spin remarquables, dont la description est l'objet du prochain paragraphe.

### 1.1.2 Détection optique de la résonance magnétique de spin

Le centre NV existe au moins<sup>1</sup> selon deux états de charge communément notés :  $NV^-$  et  $NV^0$ . L'analyse des processus de conversion entre ces états de charge est l'objet de nombreuses recherches [67–69], qui sortent du cadre de cette thèse. L'état de charge possédant les propriétés de spin qui nous intéressent est la forme chargée négativement  $NV^-$ . *Par la suite, nous allons exclusivement étudier des centres  $NV^-$  et nous omettrons donc l'exposant (-) par souci de simplification.*

La structure de spin actuellement connue du centre NV provient de mesures spectroscopiques [70–72], appuyées par des calculs théoriques alliant théorie des groupes ponctuels de symétrie et calculs *ab initio* [73–75].

L'axe lacune-azote est un axe principal de symétrie d'ordre 3 du défaut, ce qui l'associe au groupe ponctuel de symétrie  $C_{3v}$  [Figure 1.5 (a)]. Les orbitales moléculaires du système issues de la théorie du groupe de symétrie  $C_{3v}$  sont représentées sur la Figure 1.5 (b) [74,76].

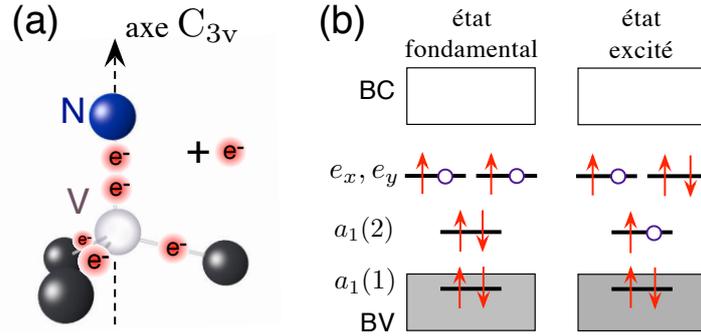
Le système possède six électrons : trois proviennent de l'électron non apparié de chacun des trois atomes de carbone adjacents à la lacune, deux sont apportés par l'atome d'azote et le dernier est un électron capturé par le centre dans la matrice de diamant [67,74] [Figure 1.5 (a)]. L'état fondamental correspond au remplissage complet des deux orbitales symétriques non-dégénérées  $a_1$  et au semi-remplissage de l'orbitale doublement dégénérée  $e$ . Le premier état excité correspond à un électron promu de l'orbitale  $a_1$  vers l'orbitale  $e$ . Deux électrons sont ainsi non-appariés dans ces deux configurations : le spin total du système est donc  $S = 1$ , à la fois dans l'état fondamental et dans l'état excité du centre NV.

### Diagramme des niveaux de spin électronique

Un diagramme simplifié des niveaux d'énergie du système à température ambiante est représenté sur la Figure 1.6 (a). La structure est indiquée en l'absence de champ

---

1. Un troisième état correspondant à l'état de charge  $NV^+$  existerait également mais n'a jamais été directement observé [66].



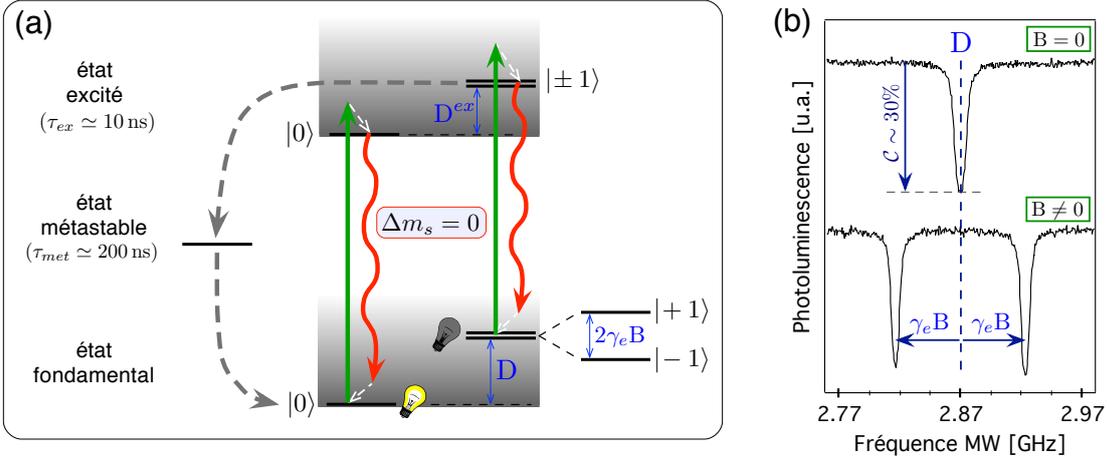
**FIGURE 1.5 :** (a) L'axe lacune-azote du défaut est un axe de symétrie d'ordre 3. Le centre NV appartient donc au groupe de symétrie  $C_{3v}$ . Le système comporte six électrons dont cinq proviennent des électrons non appariés des quatre atomes adjacents à la lacune. Le sixième électron est un électron de la matrice capturé par le centre. (b) Schéma du remplissage des niveaux d'énergie pour l'état fondamental et le premier état excité du centre NV. Les orbitales sont nommées en fonction de leurs propriétés de symétrie [73–76].

magnétique extérieur et de contrainte dans la matrice de diamant.

Comme évoqué au paragraphe précédent, l'état fondamental est un état triplet de spin  $S = 1$ . Sa structure fine est essentiellement due à l'interaction spin-spin entre les deux électrons non appariés du défaut, l'interaction spin-orbite étant négligeable au premier ordre dans l'état fondamental [72, 73, 75, 76]. L'interaction spin-spin sépare le doublet  $|m_s = \pm 1\rangle$  de l'état  $|m_s = 0\rangle$ , d'une valeur  $D \simeq 2,87$  GHz en l'absence de champ magnétique. Le nombre quantique  $m_s$  indique ici la projection de l'état de spin électronique suivant l'axe de quantification intrinsèque au centre NV, correspondant à l'axe joignant la lacune à l'atome d'azote [Figure 1.5 (a)].

L'état excité est également un état triplet de spin, associé à un doublet orbital. Bien que cette structure orbitale puisse être observée à basse température ( $\sim 4$ K), elle est moyennée à température ambiante par un processus de type Jahn-Teller dynamique [77, 78], lié au couplage avec les phonons de la matrice de diamant. Ainsi, à température ambiante, seule l'interaction spin-spin subsiste et la structure de spin résultante devient semblable à celle de l'état fondamental [75]. Le doublet de spin  $|m_s = \pm 1\rangle$  est séparé de l'état  $|m_s = 0\rangle$ , d'une valeur  $D^{ex} \simeq 1,43$  GHz [70, 72], comme schématisé sur la Figure 1.6(a).

L'analyse des règles de sélection associées aux transitions dipolaires électriques indique que les transitions radiatives, entre l'état fondamental et l'état excité, conservent la projection du spin électronique sur l'axe du centre NV :  $\Delta m_s = 0$  [73, 75]. Une fois porté dans le niveau excité par pompage optique, le centre NV y reste en moyenne le temps de la durée de vie de ce niveau ( $\tau_{ex} \simeq 10$  ns [79, 80]). Le système peut ensuite relaxer vers le niveau fondamental suivant deux canaux de désexcitation [cf. Figure 1.6 (a)]. D'une



**FIGURE 1.6 :** (a) Schéma simplifié de la structure fine du centre NV à température ambiante, en l'absence de contrainte. L'état fondamental et l'état excité sont des états triplets de spin. En champ magnétique nul, le doublet  $|m_s = \pm 1\rangle$  est séparé, par interaction spin-spin, du niveau  $|m_s = 0\rangle$  de la valeur  $D \simeq 2,87$  GHz et  $D^{ex} \simeq 1,43$  GHz [70, 72] respectivement dans l'état fondamental et dans l'état excité. En présence d'un champ magnétique statique  $B$  appliqué parallèlement à l'axe du centre NV, les états  $|m_s = -1\rangle$  et  $|m_s = +1\rangle$  sont séparés par effet Zeeman, d'une valeur égale à  $2\gamma_e B$ , où  $\gamma_e \simeq 2,80$  MHz.G<sup>-1</sup> est le rapport gyromagnétique du spin électronique du centre NV. Les flèches continues indiquent les transitions radiatives telles que  $\Delta m_s = 0$  : les flèches vertes symbolisent l'excitation laser non résonante, tandis que les flèches rouges représentent la désexcitation du centre avec émission de fluorescence. Les flèches discontinues grises indiquent les transitions non radiatives via l'état métastable. (b) Spectres de résonance magnétique de spin électronique d'un centre NV unique. Le signal de photoluminescence du défaut est tracé en fonction de la fréquence du champ micro-onde appliqué au système.

part, le centre NV peut se désexciter directement vers l'état fondamental, en émettant un photon. D'autre part, il peut également se désexciter de manière non-radiative vers un état singulet de spin, de durée de vie  $\tau_{met} \simeq 200$  ns [81]<sup>2</sup>. Les probabilités de transition vers cet état métastable dépendent fortement de l'état de spin. En première approximation, l'état métastable est uniquement couplé aux états excités de spin  $|m_s = \pm 1\rangle^{ex}$  et à l'état fondamental  $|m_s = 0\rangle$ , comme schématisé sur la Figure 1.6 (a)<sup>3</sup>. Ces croisements inter-systèmes entre les états triplets et l'état singulet métastable, sont au coeur de deux propriétés fondamentales de la dynamique de spin du centre NV.

2. En réalité, le système possède au moins deux états singulets, dont l'existence est attestée expérimentalement par l'observation d'une transition radiative du système dans le domaine infra-rouge [81, 82]. Cependant, aucune des expériences réalisées pendant ma thèse n'est sensible à cette structure multiple des états singulets. En conséquence, nous allons uniquement considérer un seul état singulet dans la dynamique de spin, comme schématisé sur la Figure 1.6.

3. De manière plus rigoureuse, l'état excité  $|m_s = 0\rangle^{ex}$  est également couplé à l'état métastable, mais avec une intensité de couplage dix fois moindre que pour les sous-états  $|m_s = \pm 1\rangle^{ex}$  [79, 80].

## Propriétés importantes de la dynamique de spin

D'après la loi de Boltzmann, les trois niveaux de spin dans l'état fondamental sont équitablement peuplés dans le noir, à l'équilibre thermodynamique. Sous excitation optique, les populations dans l'état  $|m_s = 0\rangle$  cyclent entre le niveau fondamental et le niveau excité, sans changer d'état de spin. Au contraire, une fois entraînées dans le niveau excité, les populations des états  $|m_s = \pm 1\rangle$  peuvent relaxer via l'état métastable et retomber dans l'état fondamental  $|m_s = 0\rangle$ . Ainsi, au bout de quelques cycles d'excitation optique, environ 80% des populations se retrouvent dans l'état de spin  $|m_s = 0\rangle$ <sup>4</sup> [79, 80], correspondant à une température effective de l'ordre de 0,6 K. Ainsi, *le spin électronique du centre NV est efficacement polarisé dans l'état  $|m_s = 0\rangle$  par pompage optique.*

De plus, puisque la désexcitation via l'état métastable est un processus non-radiatif, le centre NV émet en moyenne moins de photons quand il est dans les états  $|m_s = \pm 1\rangle$  que quand il est dans l'état  $|m_s = 0\rangle$ . *Le niveau de photoluminescence du centre NV dépend ainsi de son état de spin.* L'état  $|m_s = 0\rangle$  est communément appelé *état brillant*, en opposition aux états  $|m_s = \pm 1\rangle$  qui sont appelés *états noirs* ou *gris*.

Ainsi, de manière tout optique, le spin électronique du centre NV peut être polarisé et son état mesuré, en détectant le niveau de photoluminescence moyen émis par le défaut. Ces propriétés permettent de détecter, optiquement, la résonance magnétique de spin électronique d'un centre NV unique [22], comme nous le détaillons dans le prochain paragraphe.

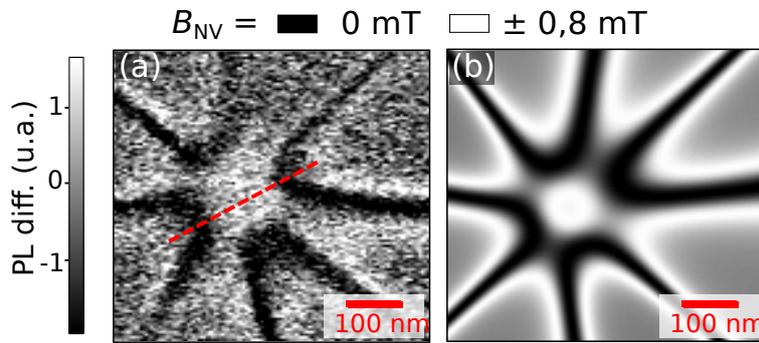
## Spectre de résonance magnétique de spin

En appliquant un champ magnétique micro-onde sur le centre NV et en enregistrant son niveau moyen de photoluminescence pour chaque fréquence micro-onde, il est possible de construire un spectre de résonance magnétique du défaut, tel celui montré sur la Figure 1.6 (b). Lorsque la fréquence micro-onde est à résonance avec la transition de spin électronique, elle induit un basculement des populations de l'*état brillant* ( $m_s = 0$ ) vers les *états noirs* ( $m_s = \pm 1$ ), conduisant à une chute du signal de photoluminescence. Le dispositif expérimental permettant l'acquisition de spectres de résonance magnétique de centres NV est décrit à l'annexe A.

La dégénérescence des *états noirs*  $|m_s = \pm 1\rangle$  peut être levée par effet Zeeman en appliquant un champ magnétique statique parallèlement à l'axe du centre NV. Comme visible sur le spectre inférieur de la Figure 1.6 (b), deux résonances magnétiques de spin sont alors observées. Elles correspondent respectivement aux transitions depuis l'état  $|m_s = 0\rangle$  vers les états  $|m_s = -1\rangle$  et  $|m_s = +1\rangle$ . Les raies sont séparées de la fréquence  $2\gamma_e B$ , où  $\gamma_e \simeq 2,80 \text{ MHz}\cdot\text{G}^{-1}$  est le rapport gyromagnétique du spin électronique du centre NV, et

4. Cette efficacité de polarisation est limitée par le taux de transition non nul depuis l'état excité  $|m_s = 0\rangle^{ex}$  vers l'état métastable [79, 80].

B l'amplitude du champ magnétique statique, appliqué selon l'axe de quantification du défaut. La dépendance du niveau de photoluminescence du centre NV avec son état de spin, alliée à la déviation de la statistique de Boltzmann sous excitation optique, permet ainsi de mesurer la résonance magnétique d'un spin électronique individuel, à température ambiante et en champ magnétique statique faible ou nul [22]. Notons que les techniques traditionnelles de résonance paramagnétique électronique, basées sur l'utilisation de fort champ magnétique et sur la détection de l'absorption ou l'émission d'un champ micro-onde, sont limitées à des mesures d'ensembles, possédant au minimum  $10^{10}$  spins électroniques [83].



**FIGURE 1.7 :** (a) Image du champ magnétique émis par le coeur d'un vortex ferromagnétique, enregistré avec un magnétomètre à centre NV. (b) Simulation du champ émis par la nanostructure. Cette figure est extraite de la thèse de Loïc Rondin, réalisée au LPQM, sous la direction de Vincent Jacques et de Jean-François Roch. L'étude correspondante est publiée dans la référence [34].

La détection optique de l'effet Zeeman sur le spin électronique du centre NV peut être utilisée pour construire des magnétomètres de grande sensibilité et de résolution spatiale nanométrique [35, 84–86]. De tels capteurs de champ magnétique ont été récemment utilisés, à température ambiante, pour imager le champ de fuite de vortex ferromagnétiques [Figure 1.7] [34], pour détecter un spin électronique unique [87], ou encore imager, in vivo, le champ magnétique produit par des bactéries [35]. La résonance magnétique de spin du centre NV est également très sensible aux déformations de la maille cristalline du diamant, que ce soit sous l'influence d'un champ électrique [88], ou d'un changement de température [89]. Ces propriétés peuvent être respectivement mises à profit pour détecter de faibles champs électriques [88], et mesurer des variations de température à l'échelle nanométrique [90, 91], afin d'étudier, par exemple, les mécanismes biologiques mis en jeu dans les cellules vivantes [90].

Par la suite, nous chercherons à utiliser le centre NV comme bit quantique à l'état

solide. Dans ce contexte, afin d'isoler un système effectif à deux niveaux, nous allons appliquer, de façon systématique, un champ magnétique statique sur le centre NV. Nous choisissons de nous focaliser sur les deux états  $|m_s = 0\rangle$  et  $|m_s = -1\rangle$ , correspondant à la résonance de plus basse fréquence sur le spectre inférieur de la Figure 1.6 (b). Par commodité, nous rebaptisons ces états respectivement  $|0_e\rangle$  et  $|1_e\rangle$ . Nous venons de voir que l'état de ce système à deux-niveaux peut être mesuré et initialisé dans l'état  $|0_e\rangle$  de manière tout optique. Cependant, afin de pouvoir l'utiliser comme bit quantique, il est nécessaire de pouvoir manipuler ce système de manière cohérente [6]. Le prochain paragraphe est consacré à la réalisation de ce contrôle cohérent.

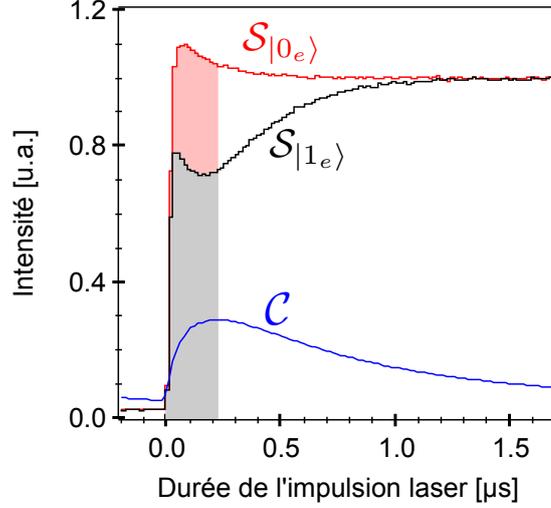
### 1.1.3 Contrôle cohérent de l'état de spin : oscillations de Rabi

La démonstration de la manipulation cohérente de l'état de spin du centre NV peut s'effectuer en réalisant une oscillation de Rabi entre les deux états  $|0_e\rangle$  et  $|1_e\rangle$  [45]. Ceci implique de passer en régime impulsionnel, afin de séparer les étapes d'initialisation et de lecture de l'état de spin par excitation optique, de celle de manipulation de l'état de spin par le champ micro-onde résonant.

#### Evolution temporelle du signal de photoluminescence au démarrage du laser

Comme spécifié précédemment, le niveau de photoluminescence du centre NV indique son état de spin électronique. Or la mesure de ce signal ne peut s'effectuer pendant un temps infiniment long car les cycles d'excitation optique polarisent peu à peu l'état de spin dans l'état  $|0_e\rangle$  par pompage optique. L'information sur l'état du spin avant réinitialisation est donc contenue dans le niveau de photoluminescence émis au démarrage du laser d'excitation.

La Figure 1.8 présente les évolutions temporelles moyennes de la photoluminescence au démarrage du laser pour un centre NV unique initialement préparé dans l'état  $|0_e\rangle$  ou dans l'état  $|1_e\rangle$  (respectivement décrites par les courbes rouge et noire). Au démarrage de l'excitation optique, le signal de photoluminescence  $\mathcal{S}_{|0_e\rangle}$  associé à l'état de spin  $|0_e\rangle$ , part d'une valeur maximale puis diminue pour atteindre une valeur stationnaire au bout de quelques centaines de nanosecondes. En effet, bien que ce couplage soit faible [79, 80], le niveau excité  $|0_e\rangle^{ex}$  est légèrement couplé au niveau métastable, ce qui provoque le piégeage d'une partie des populations dans ce niveau, à l'état stationnaire. Le signal de photoluminescence  $\mathcal{S}_{|1_e\rangle}$ , relié à l'autre état de spin  $|1_e\rangle$ , décroît également aux temps courts, c'est-à-dire inférieurs à la durée de vie de l'état métastable. Sa valeur initiale est cependant inférieure à celle du signal  $\mathcal{S}_{|0_e\rangle}$ , car le passage dans le niveau métastable est beaucoup plus fréquent pour les populations associées à l'état de spin  $|1_e\rangle$ , que pour celles associées à l'état  $|0_e\rangle$ . Puis, le signal  $\mathcal{S}_{|1_e\rangle}$  augmente pour atteindre, aux temps longs, la



**FIGURE 1.8 :** Evolution temporelle moyenne du signal de photoluminescence quand le centre NV est initialement préparé dans l'état  $|0_e\rangle$  (courbe rouge) et dans l'état  $|1_e\rangle$  (courbe noire) pour une puissance d'excitation de  $300 \mu\text{W}$ , correspondant à la puissance de saturation de la transition radiative du centre NV sur notre dispositif expérimental (cf. annexe A). La courbe bleue représente l'évolution du contraste, défini par l'équation (1.1) en fonction de la durée d'intégration. Le meilleur contraste est obtenu pour une durée d'intégration de l'ordre de 200 ns, correspondant à la partie grisée du graphique.

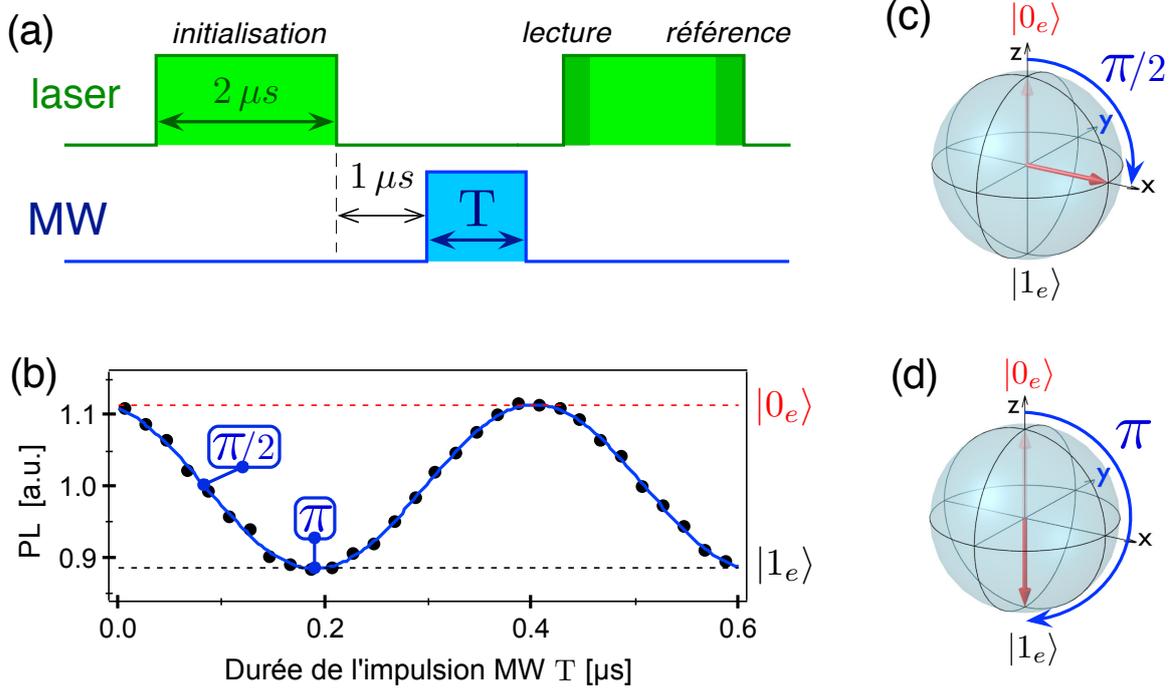
même valeur stationnaire que le signal  $\mathcal{S}_{|0_e\rangle}$  [cf. Figure 1.8].

La lecture de l'état de spin du système peut donc s'effectuer en intégrant le nombre de photons émis par le centre NV, sur les premières nanosecondes suivant le démarrage de l'excitation optique. Le contraste de discrimination entre les états de spin peut être défini selon la formule :

$$\mathcal{C}(t) = \frac{\int_0^t dt' [\mathcal{S}_{|0_e\rangle}(t') - \mathcal{S}_{|1_e\rangle}(t')]}{\int_0^t dt' \mathcal{S}_{|0_e\rangle}(t')} \quad (1.1)$$

L'évolution de ce contraste en fonction de la durée d'intégration  $t$  des signaux de photoluminescence est tracée en bleu sur la Figure 1.8. Il atteint une valeur maximale pour une durée d'intégration de 200 nanosecondes environ.

Le temps caractéristique nécessaire à la polarisation du spin électronique dans l'état  $|0_e\rangle$  dépend de la puissance optique utilisée. En pratique, l'excitation du centre NV à saturation ( $\mathcal{P}_{opt} \simeq 300 \mu\text{W}$ ) permet d'initialiser l'état de spin électronique en 300 ns (voir prochain chapitre, §2.1.1). Cependant, pour la réalisation des séquences d'oscillations de Rabi, des impulsions laser de  $2 \mu\text{s}$  sont utilisées, afin de garder le signal de photoluminescence émis à la fin des impulsions laser comme signal de référence.



**FIGURE 1.9 :** (a) Séquence d'impulsions utilisée pour réaliser une oscillation de Rabi entre les deux niveaux  $|0_e\rangle$  et  $|1_e\rangle$  du centre NV. La première impulsion laser sert à initialiser le système dans l'état  $|0_e\rangle$ . Elle est suivie d'un temps d'attente de  $1 \mu s$ , afin de laisser les populations relaxer depuis l'état métastable. Une impulsion de champ magnétique micro-onde, de durée  $T$  variable, fait basculer le spin du centre NV. L'intégration des 200 premières ns de la deuxième impulsion laser, sert de lecture de l'état du spin. (b) Signal d'oscillations de Rabi typique, enregistré sur un centre NV unique, en répétant la séquence d'impulsions. Il permet de déterminer aisément la durée d'une impulsion  $\pi/2$ , plaçant le système dans la superposition d'états :  $(|0_e\rangle + |1_e\rangle)/\sqrt{2}$ , ou d'une impulsion  $\pi$  faisant basculer totalement le spin de l'état  $|0_e\rangle$  vers l'état  $|1_e\rangle$ . (c) et (d) Représentation respective, sur la sphère de Bloch, de ces deux opérations.

### Oscillations de Rabi

La séquence d'impulsions utilisée pour réaliser une oscillation de Rabi, entre les états  $|0_e\rangle$  et  $|1_e\rangle$  du centre NV, est schématisée sur la Figure 1.9 (a). La première étape consiste à initialiser le système dans l'état  $|0_e\rangle$ , au moyen d'une première impulsion laser, de durée égale à  $2 \mu s$ . Elle est suivie d'un temps d'attente de  $1 \mu s$ , pour permettre la relaxation dans l'état fondamental, des populations du système piégées dans le niveau métastable. La manipulation du spin est effectuée au moyen d'une impulsion micro-onde de durée  $T$ , et de fréquence accordée sur la transition  $|0_e\rangle \rightarrow |1_e\rangle$ . Enfin, une deuxième impulsion laser sert de lecture de l'état du spin après l'impulsion micro-onde. Comme nous l'avons expliqué au paragraphe précédent, cette mesure s'obtient en pratique en intégrant les 200 premières

nanosecondes du signal de photoluminescence émis par le centre NV au démarrage de cette deuxième impulsion laser.

Cette séquence est répétée un grand nombre de fois, pour différentes durées de l'impulsion micro-onde. Un signal d'oscillations de Rabi typique, enregistré sur un centre NV unique, est présenté sur la Figure 1.9 (b). Le niveau "haut" de photoluminescence est associé au spin dans l'état  $|0_e\rangle$ , tandis que le niveau "bas" est associé au spin dans l'état  $|1_e\rangle$ . L'oscillation du niveau de fluorescence du centre reflète l'évolution cohérente du système entre ces deux états de spin  $|0_e\rangle$  et  $|1_e\rangle$ . Cette évolution correspond à une nutation du spin dans la sphère de Bloch.

Le signal d'oscillations de Rabi permet de déterminer la durée de l'impulsion micro-onde  $\pi/2$ , qui place le système, initialement préparé dans l'état  $|0_e\rangle$ , dans la superposition cohérente d'états :  $(|0_e\rangle + |1_e\rangle)/\sqrt{2}$  [Figure 1.9 (c)]. En doublant la durée de cette impulsion, on réalise une impulsion  $\pi$ , qui correspond, par exemple, à un basculement total du spin de l'état  $|0_e\rangle$  vers l'état  $|1_e\rangle$  [Figure 1.9 (d)]. La fréquence des oscillations peut être contrôlée en variant la puissance micro-onde appliquée sur le centre NV. Les oscillations de Rabi les plus rapides à ce jour réalisent une impulsion  $\pi$  sur l'état du spin électronique du centre NV en moins de 1 ns [92].

La structure de spin du centre NV permet d'utiliser l'effet Zeeman pour isoler un système effectif à deux niveaux. Ce système peut être initialisé par pompage optique. Son état peut alors être manipulé de manière cohérente, au moyen d'impulsions de champ magnétique micro-onde. Enfin, l'état de ce spin unique peut être lu en mesurant le niveau de photoluminescence émis par le centre NV. Ce système à deux niveaux peut donc potentiellement être utilisé comme bit quantique [6]. Cependant, un tel bit quantique n'a d'intérêt pratique que s'il possède un temps de cohérence suffisamment long pour permettre la réalisation d'un grand nombre d'opérations quantiques [6]. Nous allons donc maintenant aborder les propriétés de cohérence des centres NV.

## 1.2 Propriétés de cohérence

La décohérence des systèmes quantiques provient d'interactions non contrôlées avec leur environnement [6, 8]. Elle conduit à la perte de leurs propriétés quantiques et à la transition vers un comportement classique [7]. L'isolation des systèmes quantiques vis-à-vis des perturbations de leur environnement est donc un point crucial pour leur utilisation en information quantique [6, 8].

Cette section se penche sur les temps de cohérence des centres NV, caractérisant la dynamique de leurs interactions avec leur environnement. La première partie présentera la

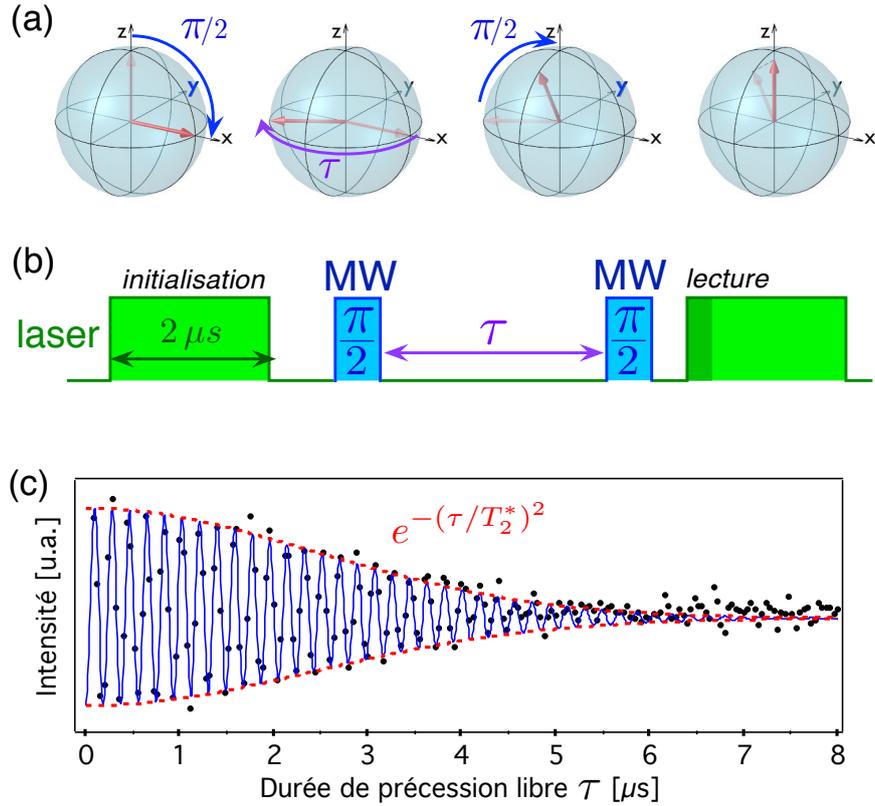
technique de mesure du temps de décohérence  $T_2^*$ , reposant sur la méthode standard des franges de Ramsey (cf. §1.2.1). Puis, nous verrons que ce temps de cohérence est étroitement lié au type d'échantillons de diamant utilisés (cf. §1.2.2). Enfin, nous aborderons les techniques de découplage dynamique, permettant de prolonger le temps de cohérence des centres NV jusqu'à la limite fondamentale fixée par la durée de vie de leurs populations  $T_1$  (cf. §1.2.3).

### 1.2.1 Franges de Ramsey et temps de cohérence $T_2^*$

La technique la plus simple pour mesurer le temps de cohérence d'un système consiste à mesurer la durée de vie,  $T_2^*$ , de ses cohérences lors de leur précession libre, autrement dit sous la seule influence de l'environnement. Elle peut être implémentée par la méthode des franges de Ramsey, dont les étapes sont représentées dans la sphère de Bloch sur la Figure 1.10 (a). Le bit quantique est initialement préparé dans l'état  $|0_e\rangle$  par pompage optique. Une première impulsion  $\pi/2$ , place le bit quantique dans la superposition d'états :  $(|0_e\rangle + |1_e\rangle)/\sqrt{2}$ . Le système précesse ensuite librement pendant un temps  $\tau$ , permettant aux cohérences d'osciller à la fréquence de désaccord entre le champ magnétique micro-onde et la fréquence de résonance instantanée du système [93]. Enfin une seconde impulsion  $\pi/2$  est appliquée sur le système, ce qui permet de transférer l'état des cohérences sur l'axe des populations, et autorise une lecture de leur valeur à l'aide d'une seconde impulsion laser. La séquence expérimentale associée à ces différentes étapes est schématisée sur la Figure 1.10 (b).

Un signal de franges de Ramsey ou de précession libre, enregistré sur un centre NV unique, est proposé sur la Figure 1.10 (c). Le signal oscille à la fréquence de désaccord entre la fréquence de transition du système et la fréquence micro-onde utilisée. L'enveloppe des franges décroît suivant une loi gaussienne, caractéristique d'un environnement non-markovien du centre NV [94]. Le temps caractéristique de décroissance de l'enveloppe, à  $1/e$  de la valeur finale, donne la valeur du  $T_2^*$ . Pour le signal de précession libre donné en exemple sur la Figure 1.10 (c), ce temps vaut  $T_2^* = 3.4 \pm 0,1 \mu s$ . Cette valeur est typique des centres NV présents dans les échantillons de diamant ultrapurs, d'abondance isotopique naturelle en carbone. Une étude détaillée des caractéristiques du signal de précession libre en fonction du champ magnétique sera décrite au chapitre 4.

Comme nous allons le discuter dans le prochain paragraphe, le temps de cohérence du centre NV est essentiellement limité par son interaction avec un bain d'impuretés paramagnétiques présentes dans l'échantillon, et dépend ainsi fortement de la pureté de la matrice hôte de diamant.



**FIGURE 1.10 :** (a) Représentation dans la sphère de Bloch d'une séquence de franges de Ramsey. La première impulsion  $\pi/2$  prépare le système dans une superposition d'états  $(|0_e\rangle + |1_e\rangle)/\sqrt{2}$ . Le système évolue ensuite librement pendant une durée  $\tau$ . Enfin, une seconde impulsion  $\pi/2$  tourne le vecteur de Bloch de  $\pi/2$  autour de l'axe  $y$  pour mesurer les cohérences par projection sur l'axe des populations. (b) Séquence expérimentale de réalisation des franges de Ramsey. La première impulsion laser sert à initialiser le bit quantique dans l'état  $|0_e\rangle$ . Elle est suivie de deux impulsions micro-ondes  $\pi/2$ , séparées d'une durée d'attente  $\tau$ . L'état des cohérences du bit quantique est déterminé par intégration des 200 premiers ns d'une seconde impulsion laser. (c) Signal typique de précession libre enregistré sur un centre NV unique, en appliquant un champ magnétique statique de 510 G parallèlement à l'axe du centre NV. La fréquence des oscillations correspond au décalage entre la fréquence de la transition et la fréquence micro-onde utilisée. Le temps de décroissance à  $1/e$  de l'enveloppe gaussienne des oscillations correspond au temps  $T_2^*$ . Ici,  $T_2^* = 3.4 \pm 0,1 \mu s$ .

### 1.2.2 Influence de la pureté du matériau

Le centre NV du diamant est l'un des rares systèmes de matière condensée pouvant être utilisé comme bit quantique à température ambiante [8, 95]. Récemment, une étude a montré que le temps de cohérence  $T_2^*$  du centre NV est insensible à la température jusqu'à 600K [96]. Deux propriétés, propres au diamant et à la symétrie du centre NV, expliquent ce phénomène. Premièrement, le matériau diamant possède une température de Debye très

élevée :  $\Theta_D \simeq 2230$  K [97], de telle sorte que, même à température ambiante, peu de modes vibrationnels du réseau sont effectivement excités. Deuxièmement, le couplage du centre NV aux phonons de la matrice de diamant est très faible car l'interaction spin-orbite est absente au premier ordre dans l'état fondamental du centre NV [73, 75]. Ainsi, le couplage aux modes de vibration du réseau ne limite pas le temps de cohérence  $T_2^*$  des centres NV [46, 49], mais seulement la durée de vie de leurs populations,  $T_1$  [98], qui est de l'ordre de 4 ms à température ambiante [99, 100].

Bien que la matrice de diamant soit majoritairement composée d'atomes de  $^{12}\text{C}$  sans spin<sup>5</sup>, le temps de cohérence  $T_2^*$  des centres NV, dans les échantillons massifs, sont limités par les interactions avec les impuretés de spin présentes dans le matériau<sup>6</sup> [102, 103]. En effet, ces spins forment un bain générant un champ magnétique fluctuant qui déphase l'état de spin électronique du centre NV et détruit ses cohérences. Suivant le type d'échantillon, ce bain peut être constitué de deux espèces de spins : des spins électroniques, apportés par des impuretés d'azote ( $S_N = 1/2$ ), ou des spins nucléaires, associés à des atomes de  $^{13}\text{C}$  ( $I_C = 1/2$ ) [104].

Les premières études sur les centres colorés du diamant ont été réalisées sur des échantillons d'origine naturelle, qui n'autorisent aucun contrôle de la densité d'impuretés [43]. Les premières croissances artificielles de diamant ont été démontrées dans les années cinquante [110], en utilisant la technique dite de *Haute Pression Haute Température*, ou HPHT. Le procédé consiste à reconstituer, dans une presse, des conditions de pression et de température de la phase thermodynamiquement stable du diamant [110, 111] [Figure 1.11 (a)]. Les centres NV sont alors produits de manière aléatoire durant la croissance du diamant, quand une lacune s'associe avec une impureté d'azote.

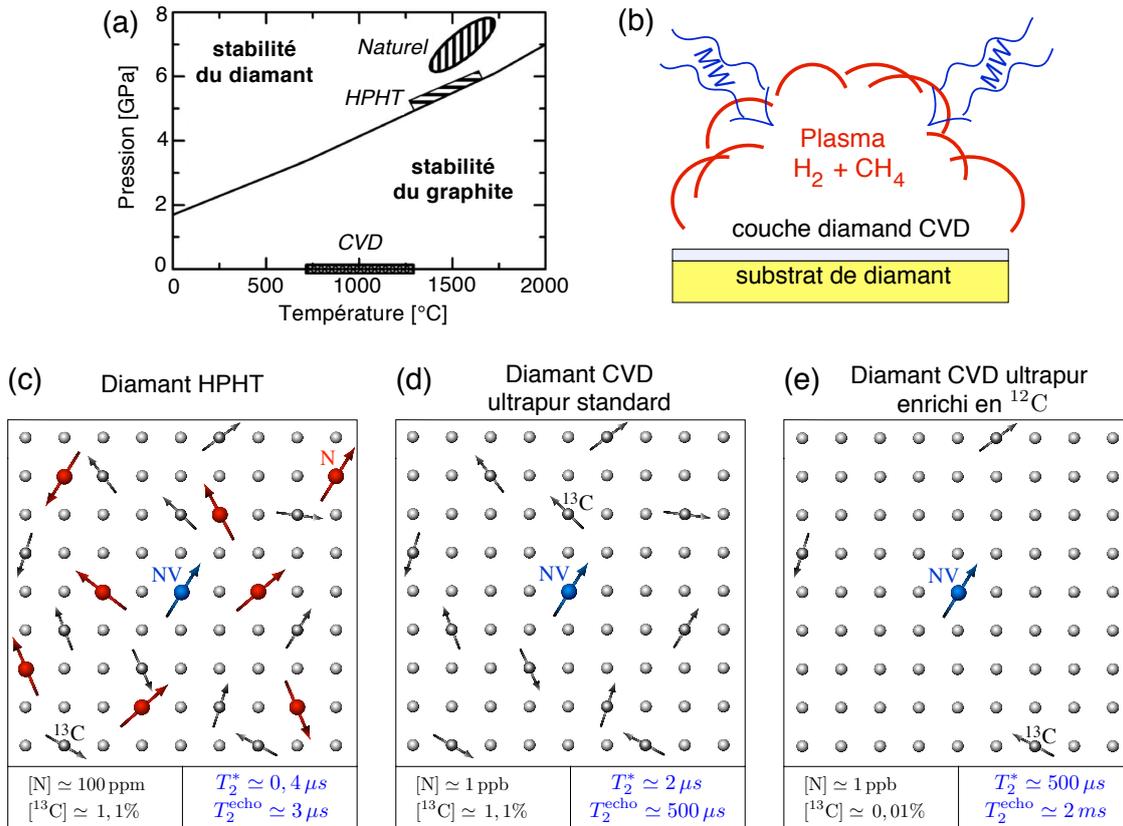
Le point faible de cette méthode est qu'elle ne permet pas un contrôle fin du taux d'impuretés incluses dans le matériau [105]. Les échantillons créés par synthèse HPHT contiennent typiquement des concentrations minimales en azote de l'ordre de 100 ppm [partie par million] [106]. Dans ces échantillons, la décohérence du spin électronique d'un centre NV est induite par son interaction avec le bain de spins électroniques, associés aux impuretés d'azote ( $S_N = 1/2$ ) [104, 106], comme schématisé sur la Figure 1.11 (c). Le temps de cohérence  $T_2^*$  est alors de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes [106].

Au cours des vingt dernières années, le développement des techniques de croissance par dépôt chimique en phase vapeur, communément appelées par l'acronyme anglais CVD, pour *Chemical Vapour Deposition*, a permis d'atteindre un contrôle très précis de la teneur

5. En effet, le carbone appartient au groupe IV des semi-conducteurs, comme le silicium et le germanium, pour lequel l'isotope le plus abondant possède un spin nucléaire nul [11].

6. Nous considérons des centres NV suffisamment en profondeur dans le diamant, typiquement quelques microns, pour pouvoir négliger les phénomènes de décohérence liés à la proximité de la surface de l'échantillon [101].

## 1. Le centre NV du diamant : un bit quantique à l'état solide



**FIGURE 1.11 :** (a) Diagramme de stabilité des phases allotropiques du carbone, indiquant les zones des conditions de pression et de température utilisées pour la croissance des diamants (Figure adaptée de la référence [105]). (b) Schéma de principe de la croissance CVD du diamant. (c)-(e) Représentation de la décohérence du spin électronique d'un centre NV sous trois environnements magnétiques différents. Le diamant est majoritairement constitué d'atomes de  $^{12}C$ , de spin nucléaire nul, schématisés par des billes grises. (c) Pour les diamants riches en azote produit par croissance HPHT, la cohérence du centre NV est limitée par le couplage avec un bain de spins électroniques apportés par ces impuretés (flèches rouges) [106]. (d) et (e) Dans les diamants ultrapurs, la décohérence des centres NV est induite par les interactions avec un bain de spins nucléaires de  $^{13}C$  (flèches noires) [107–109]. (e) Le temps de cohérence des centres NV peuvent être considérablement augmentés en réduisant la concentration en  $^{13}C$  des diamants [46, 49].

en impuretés des diamants synthétiques [105, 112]. Comme visible sur le diagramme de la Figure 1.11 (a), les conditions de pression et de température utilisées pour la croissance CVD correspondent à la zone de stabilité thermodynamique du graphite. Le principe de cette technique de croissance de diamant, schématisé sur la Figure 1.11 (b), repose sur le gel de la cinétique de formation de la phase graphite [105]. Dans un réacteur, un substrat de diamant est placé au contact d'un mélange gazeux de méthane et de dihydrogène. La croissance du diamant est activée par la transformation du gaz en plasma, en utilisant un

champ micro-onde ou un filament chaud [105]. Le diamant croît alors couche par couche sur le substrat, avec la même cristallinité que celui-ci.

La méthode CVD permet aujourd’hui de produire des échantillons de diamant ultrapurs, avec une concentration en azote et autres impuretés inférieure à 1 ppb [partie par milliard] [105]. La cohérence des centres NV dans ces échantillons n’est alors plus limitée par un bain de spins électroniques, mais par un bain de spins nucléaires, formés par les noyaux des atomes de  $^{13}\text{C}$  présents dans la matrice [46, 49, 103], comme représenté sur la Figure 1.11 (d). Les temps de cohérence  $T_2^*$  des centres NV atteignent alors quelques microsecondes dans les diamants ultrapurs d’abondance naturelle en  $^{13}\text{C}$  (1,1 %) [108, 113].

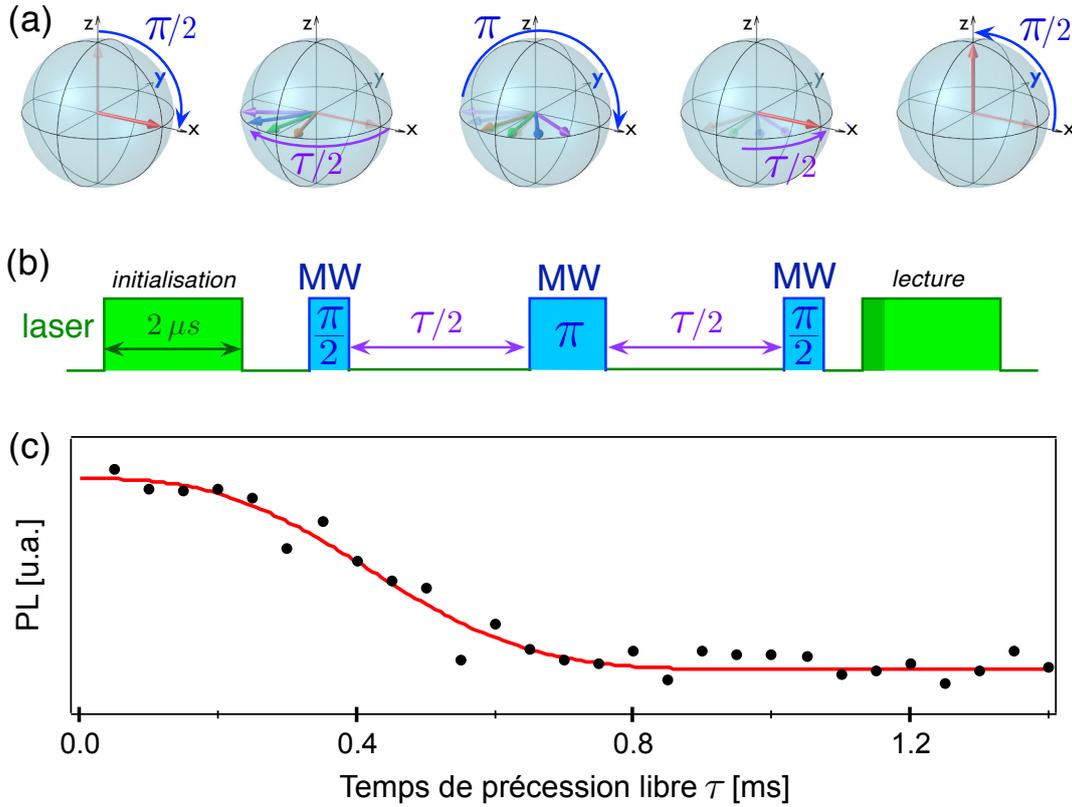
Depuis quelques années, le processus de synthèse CVD permet également de fabriquer des échantillons contenant une concentration plus faible en  $^{13}\text{C}$  que l’abondance naturelle, en enrichissant le mélange gazeux du plasma en  $^{12}\text{C}$  [46, 49]. Cette purification isotopique permet d’atteindre, à température ambiante, des temps de cohérence  $T_2^*$  de l’ordre de 500  $\mu\text{s}$  [49] [Figure 1.11 (e)], correspondant au temps de cohérence  $T_2^*$  le plus long observé pour un spin électronique à l’état solide et à température ambiante.

*Les résultats expérimentaux présentés dans ce mémoire de thèse, proviennent tous de l’étude de centres NV uniques, présents dans des diamants CVD ultrapurs, tels que  $[N] < 1$  ppb, et d’abondance isotopique naturelle en carbone, soit  $[^{13}\text{C}] = 1,1\%$ . Le temps de cohérence  $T_2^*$  des centres NV dans de tels échantillons est de l’ordre de quelques microsecondes.*

### 1.2.3 Extension des temps de cohérence par découplage dynamique

En plus de l’ingénierie du matériau, un autre moyen de prolonger le temps de cohérence du centre NV consiste à contrôler son évolution, de manière dynamique, afin de la rendre moins sensible au bruit de l’environnement [114, 115]. Ces techniques portent le nom de *découplage dynamique*, ou *dynamical decoupling* en anglais. Leur principe repose sur des séquences d’impulsions qui retournent périodiquement le bit quantique, afin de compenser la phase aléatoire, due au couplage avec le bain de spins, accumulée à chaque répétition de la mesure [115–117]. Le système évolue alors, en première approximation, comme s’il était découplé de son environnement.

La séquence la plus simple de découplage dynamique est celle d’écho de spin, proposée par Hahn [118]. Elle est schématisée sur la Figure 1.12 (a). Comme pour la séquence des franges de Ramsey, elle débute par une étape d’initialisation, suivie d’une impulsion  $\pi/2$  pour créer une superposition cohérente entre les états  $|0_e\rangle$  et  $|1_e\rangle$ . Cette superposition d’états évolue ensuite librement. Au cours du temps de précession libre, les cohérences accumulent une phase qui dépend du champ magnétique produit par l’environnement et ressenti par le centre NV. Or, dû aux fluctuations aléatoires du bain de spin, ce champ magnétique peut varier d’une séquence à une autre, contribuant à une phase accumulée



**FIGURE 1.12 :** (a) Représentation dans la sphère de Bloch de la séquence d'écho de spin ou d'écho de Hahn. (b) Séquence d'impulsions correspondante à l'implémentation de cette technique sur le spin électronique du centre NV. (c) Signal d'écho de spin enregistré sur un centre NV unique, pour un champ magnétique de  $B \simeq 2000$  G. La décroissance du signal à  $1/e$  donne  $T_2^{\text{echo}} = 490 \pm 20 \mu s$ .

différente suivant les réalisations de la mesure. Dans la sphère de Bloch, ce phénomène peut être représenté par des vecteurs de Bloch pointant dans des directions différentes dans le plan des cohérences [voir Figure 1.12 (a)]. Pour s'affranchir de ces déphasages multiples, une impulsion  $\pi$  est appliquée au spin électronique après une durée de précession libre  $\tau/2$ . Le système évolue ensuite librement pendant la même durée  $\tau/2$  et une impulsion  $\pi/2$  est finalement appliquée afin de transférer les cohérences sur l'axe des populations. Si le champ magnétique environnant n'évolue pas au cours de la séquence, alors les vecteurs de Bloch vont tous pointer de nouveau dans la même direction au bout du deuxième temps d'attente  $\tau/2$ , ce qui revient à rephaser les cohérences du système. Il s'agit du phénomène d'écho de spin. La séquence d'écho de Hahn permet ainsi de prolonger le temps de cohérence des centres NV en éliminant le déphasage induit par les composantes lentement variables du bain.

La séquence d'impulsions correspondante à la séquence d'écho de spin est représentée sur la Figure 1.12 (b). Elle est identique à celle des franges de Ramsey, excepté l'impulsion micro-onde  $\pi$  ajoutée à la moitié du temps d'attente. Un signal d'écho de spin provenant d'un centre NV situé dans un échantillon de diamant ultrapur, de concentration en  $^{13}\text{C}$  égale à 1,1 %, est montré sur la Figure 1.12 (c). La décroissance à  $1/e$  du signal donne le temps de cohérence  $T_2^{\text{echo}}$ , qui est ici de  $T_2^{\text{echo}} = 490 \pm 20 \mu\text{s}$ . L'implémentation de la séquence de Hahn prolonge ainsi le temps de cohérence de deux ordres de grandeurs environ par rapport à la séquence de précession libre [109], car elle permet de s'affranchir de toutes les fluctuations lentes du bain. Pour les échantillons ultrapurs enrichis en  $^{12}\text{C}$ , le temps de cohérence d'écho de spin peut atteindre quelques millisecondes [46].

Les contributions des fluctuations de plus hautes fréquences de l'environnement peuvent également être supprimées en utilisant des séquences plus complexes, issues du domaine de la résonance magnétique nucléaire. Par exemple, la séquence d'écho de spin peut être raffinée en augmentant le nombre d'impulsions  $\pi$  de rephasage, et en retournant alternativement le spin du centre NV autour de l'axe  $x$  et de l'axe  $y$  sur la sphère de Bloch [99,106,119]. Lorsque les impulsions de rephasage sont périodiquement espacées, les séquences de découplage dynamique sont dites de type CPMG, d'après les initiales de Carr, Purcell [120], Meiboom et Gill [121]. Actuellement, l'implémentation des techniques de découplage dynamique permet d'étendre le temps de cohérence non loin de la limite fondamentale liée au temps de relaxation des populations ( $T_1$ ) [99,100]. Puisque la durée de vie des populations du centre NV est limitée par le couplage aux phonons de la matrice de diamant, les temps de cohérence des centres NV peuvent alors être augmentés de façon significative en diminuant la température, atteignant 0,6 s à 77 K [122].

Le centre NV possède actuellement le record des temps de cohérence pour les systèmes à l'état solide et à température ambiante [46,49,113,123,124]. Son état de spin peut être manipulé de manière cohérente à une fréquence atteignant le gigahertz, correspondant à la réalisation d'une impulsion  $\pi$  en 1 ns [92]. Le long temps de cohérence des centres NV [46] autorise donc potentiellement la réalisation d'un million d'opérations quantiques avant de perdre l'information sur la phase du bit quantique. Le spin électronique du centre NV est donc un candidat prometteur pour la réalisation de protocoles d'information quantique à l'état solide et à température ambiante [8,11]. Cependant, une telle application nécessite de coupler le centre NV à d'autres systèmes, afin de posséder un grand nombre de bits quantiques en interaction cohérente les uns avec les autres [6,8]. Plusieurs stratégies, visant à augmenter la taille des registres quantiques basés sur le spin électronique du centre NV du diamant, sont brièvement présentées dans le prochain paragraphe.

### 1.3 Couplage du centre NV à d'autres bits quantiques

Les nombreuses études réalisées sur le centre NV permettent aujourd'hui un haut degré de contrôle sur ce système à l'échelle individuelle, tant sur la préparation, la manipulation et la lecture de son état de spin électronique [22, 45], que sur son isolation de l'environnement [46, 49, 113, 123, 124]. Le spin électronique du centre NV constitue donc un candidat intéressant pour la réalisation d'algorithmes quantiques à température ambiante [48, 50]. Cependant, son intérêt pour l'information quantique reste limité si ce système n'est pas couplé à d'autres bits quantiques [6].

Dans cette partie, je présenterai brièvement les différentes stratégies de création de registres quantiques basés sur le spin électronique des centres NV du diamant, auxquelles j'ai été mêlée durant mes trois années de thèse.

Dans une première partie (§1.3.1), j'aborderai la méthode de couplage entre centres NV par interaction magnétique dipolaire. Cette démarche implique une contrainte très forte sur la distance entre les centres NV, qui doivent être séparés de seulement quelques dizaines de nanomètres [36, 50]. Dans ce but, j'introduirai une nouvelle méthode d'implantation de centres NV permettant d'atteindre une résolution spatiale de 80 nm, à laquelle j'ai participé au début de ma thèse.

J'ai eu la chance de pouvoir collaborer avec l'équipe de Patrice Bertet et de Danièle Estève (SPEC, CEA Saclay), sur un projet de création d'un système quantique hybride constitué d'un bit quantique supraconducteur couplé à un ensemble de centres NV. Ces travaux seront brièvement décrits dans la deuxième partie (§1.3.2).

La dernière partie (§1.3.3) sera consacrée au couplage du spin électronique du centre NV par interaction hyperfine à des spins nucléaires présents dans la matrice de diamant, qui est au coeur de mon travail de thèse.

#### 1.3.1 Intrication entre centres NV par couplage dipolaire magnétique

Une approche nous permettant de créer des paires de centres NV intriqués consiste à utiliser une interaction directe entre leurs spins électroniques, par couplage dipolaire magnétique [36, 50].

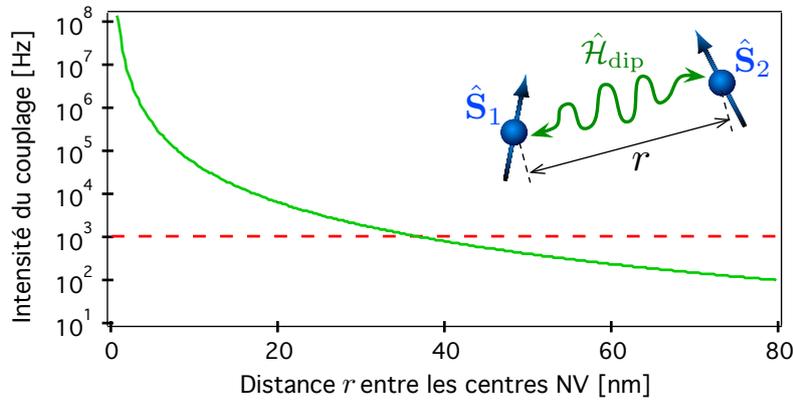
##### Interaction dipole-dipole magnétique

L'hamiltonien décrivant l'interaction dipolaire entre deux spins,  $\hat{\mathbf{S}}_1$  et  $\hat{\mathbf{S}}_2$ , s'écrit selon la formule [36] :

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{dip}} = \frac{\mu_0 \gamma_e^2}{4\pi r^3} [\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 - \frac{3}{r^2} (\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \mathbf{r})] \quad (1.2)$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide,  $\gamma_e \simeq 2,80 \text{ MHz} \cdot \text{G}^{-1}$  est le rapport gyro-magnétique du spin électronique du centre NV, et  $\mathbf{r}$  est le vecteur reliant l'emplacement

des deux spins. La Figure 1.13 montre l'évolution de l'intensité de ce couplage avec l'augmentation de la distance entre les deux centres NV. Ce couplage peut être utilisé pour intriquer les deux spins électroniques si son intensité excède le taux de décohérence de chacun des deux centres NV [36, 50]. Nous avons vu au paragraphe 1.2.2 que le temps de cohérence  $T_2^*$  pouvait atteindre  $500 \mu\text{s}$  à température ambiante dans les échantillons ultra-purs isotopiquement enrichis en  $^{12}\text{C}$  [49]. Ce temps correspond à un taux de décohérence de l'ordre de 1 kHz. Afin de pouvoir être intriqués par l'interaction dipolaire magnétique, la condition précédente impose que les deux centres NV doivent être situés à moins de 40 nm l'un de l'autre. Le développement de techniques d'implantation de centres NV dans le diamant avec une résolution nanométrique est donc un enjeu majeur pour la création déterministe de paires de centres NV intriqués par interaction dipolaire magnétique.



**FIGURE 1.13 :** Evolution de l'intensité du couplage magnétique dipolaire en fonction de la distance  $r$  entre les spins électroniques  $\hat{S}_1$  et  $\hat{S}_2$  des deux centres NV. La ligne en pointillés indique l'ordre de grandeur du taux de décohérence minimal des centres NV.

### Méthodes d'implantation pour la création de centres NV à l'échelle nanométrique

De nos jours, l'implantation d'impuretés dans les matériaux semiconducteurs est une étape indispensable dans la fabrication des circuits intégrés [125]. Une méthode similaire peut être utilisée pour créer, de manière déterministe, des centres NV dans le diamant [126]. Le principe de l'implantation de centres NV dans le diamant repose sur une première phase d'irradiation de l'échantillon par des ions  $\text{N}^+$ , suivi d'une phase de recuit, sous vide à  $800^\circ\text{C}$ , pour permettre la création des centres NV via la migration des lacunes vers les impuretés d'azote [126]. L'amélioration de la résolution spatiale d'implantation de centres NV dans le diamant est un domaine de recherche très actif [127–131].

De manière synthétique, deux paramètres influent sur la résolution spatiale des impuretés implantées : la taille de focalisation du faisceau d'ions sur la surface de l'échantillon et l'étendue du phénomène de *straggling*. Ce phénomène correspond à la diffusion aléatoire des ions induite par leurs collisions successives sur les atomes de la matrice lorsqu'ils pénètrent dans le matériau [132]. Il peut néanmoins être réduit par une implantation à faible énergie conduisant à la création de centres NV proches de la surface du diamant. La résolution spatiale des premières implantations de centres NV individuels dans le diamant était de l'ordre de 300 nm et limitée par la focalisation maximale du faisceau d'ions  $N^+$  accélérés au moyen de lentilles électrostatiques [126]. Au début de ma thèse, la technique d'implantation atteignant la meilleure résolution spatiale était basée sur l'implantation à faible énergie au travers d'un trou percé dans une pointe de microscope à force atomique [127]. Des réseaux de centres NV peuvent alors être créés par cette technique en déplaçant la pointe du microscope à force atomique.

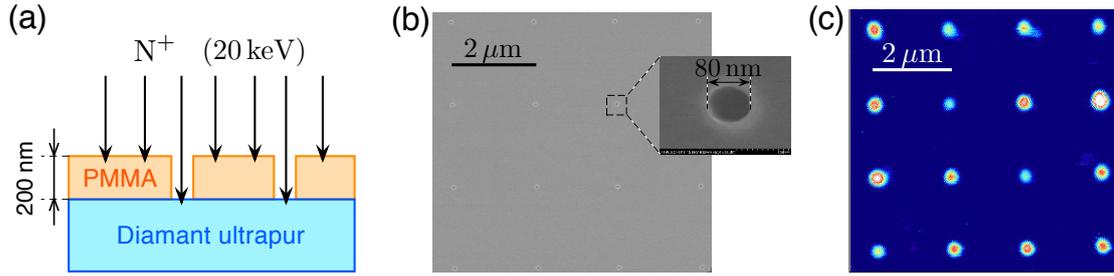
Durant les premiers mois de ma thèse, j'ai participé à l'étude d'une nouvelle méthode d'implantation permettant de créer des larges réseaux de centres NV avec une résolution spatiale de 80 nm [37]. Ces travaux ont été conduits en collaboration avec Jan Meijer et Sébastien Pezzagna (Rubion, Bochum/Leipzig) et Thierry Debuisschert (Thalès). Le principe de cette méthode consiste à planter au travers d'un masque de PMMA, dans lequel des trous de 80 nm de diamètre ont été préalablement creusés par lithographie électronique [Figure 1.14 (a) et (b)]. La Figure 1.14 (c) montre un scan optique d'un échantillon de diamant ultrapur implanté par cette méthode. L'emplacement des pics de photoluminescence liés à la présence de centres NV correspond au motif des trous du masque de PMMA, démontrant ainsi l'efficacité de cette technique. La résolution spatiale de cette méthode peut être augmentée en diminuant la taille des trous du masque. Très récemment, nous avons ainsi pu effectuer une implantation de centres NV individuels à travers des ouvertures de 15 nm de diamètre réalisées au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures.

Récemment, l'équipe de Jan Meijer, à l'Université de Leipzig, a mis au point une méthode alternative basée sur l'implantation au travers d'un masque de mica, qui a permis d'atteindre une résolution spatiale inférieure à 20 nm [50, 130]. Cette technique a été utilisée pour créer une paire de centres NV intriqués à température ambiante [50]. En association avec le développement de techniques de microscopie optique à haute résolution<sup>7</sup> [133–135], les nouvelles méthodes d'implantation de centres NV pourraient ouvrir la voie à la réalisation de réseaux de centres NV intriqués deux à deux.

Notons enfin que l'intrication entre centres NV distants peut également être réalisée de façon conditionnelle en utilisant la combinaison d'une excitation résonante du centre

---

7. La microscopie STED (*Stimulated Emission Depletion*) permet en particulier d'atteindre une résolution optique de quelques nanomètres [133].



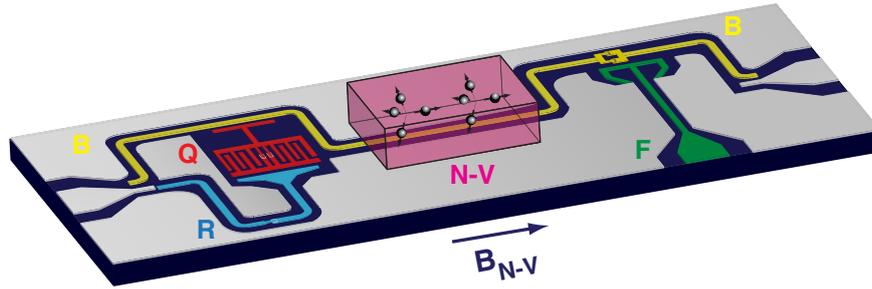
**FIGURE 1.14 :** (a) Schéma de la méthode d'implantation au travers d'un masque de PMMA. L'énergie d'implantation utilisée est choisie telle que l'azote soit bloqué par la couche de PMMA, mais pénètre dans le diamant au niveau des trous du masque. (b) Image MEB du masque de PMMA déposé sur l'échantillon de diamant. Des trous de 80 nm de diamètre y ont été creusés par lithographie électronique, selon un réseau de pas de 2  $\mu\text{m}$ . (c) Scan optique de l'échantillon de diamant, après implantation suivant cette technique et recuit pendant 2h à 800  $^{\circ}\text{C}$ .

NV à basse température, d'une intrication spin-photon et d'un signal d'interférence à deux photons [136]. Ce protocole, pour lequel les deux centres NV peuvent être situés très loin l'un de l'autre, est très prometteur pour le développement d'expériences de communication quantique [25].

### 1.3.2 Système quantique hybride avec un bit quantique supraconducteur

Le couplage cohérent de centres NV à d'autres bits quantiques ne se limite pas au seul matériau diamant. Les centres NV peuvent notamment interagir avec des bits quantiques supraconducteurs pour former des systèmes quantiques hybrides [16, 137, 138]. L'intérêt de tels systèmes est de combiner les avantages des deux systèmes individuels, tout en s'affranchissant de leurs inconvénients [139]. En effet, de part leur forte interaction avec les champs électromagnétiques, les bits quantiques supraconducteurs peuvent être facilement intriqués entre eux [12, 23, 140]. La contrepartie de cette propriété est que ces systèmes souffrent de faibles temps de cohérence [141, 142]. Au contraire, les centres NV sont naturellement bien isolés de leur environnement [46, 49], mais sont plus difficilement intriquables à large échelle. Il est alors intéressant d'envisager la réalisation d'un système quantique hybride pour lequel le traitement quantique de l'information est réalisée à l'aide de bits quantiques supraconducteurs, tandis que le stockage est réalisée sur des spins électroniques dans le diamant.

Durant ma thèse, j'ai eu la chance de collaborer avec l'équipe de Patrice Bertet et de Daniel Estève du SPEC au CEA Saclay sur leur projet de création d'un tel système quantique hybride. Leur équipe a réussi en 2011 à stocker l'état d'un bit quantique supraconducteur dans un ensemble de centres NV, puis à le retransférer de façon cohérente vers le circuit supraconducteur [16]. La fabrication de ce système repose sur la réalisation



**FIGURE 1.15** : Schéma du système quantique hybride. Une cavité micro-onde, représentée en jaune, sert de bus quantique pour transférer l'information, via un photon micro-onde, entre le bit quantique supraconducteur (en rouge) et l'ensemble de centres NV (en rose). Cette figure est tirée de l'article de *Kubo et al.* [137].

d'un couplage cohérent d'un ensemble de centres NV à un bit quantique supraconducteur, via un résonateur micro-onde servant de bus quantique transférant l'information entre les deux systèmes. Puisque le couplage de l'ensemble de centres NV avec le mode électromagnétique de la cavité micro-onde augmente en  $\sqrt{N}$  avec le nombre  $N$  de spins [137], la concentration en centres NV des échantillons de diamant utilisés pour construire le système quantique hybride est un paramètre crucial. Le temps de cohérence associés aux états de spin électronique des centres NV est également un paramètre important pour réaliser cette mémoire quantique hybride.

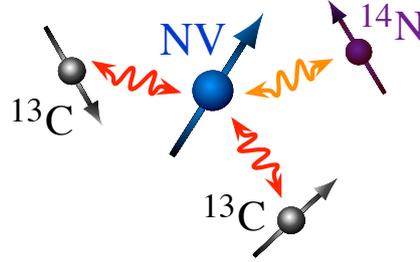
Dans le cadre de ce projet, j'ai été amenée à mesurer les concentrations et les temps de cohérence des centres NV dans des échantillons de diamant très concentrés en centres NV. L'équipe de Patrice Bertet cherche maintenant à démontrer un couplage entre un bit quantique supraconducteur et un centre NV unique.

### 1.3.3 Interaction hyperfine avec des spins nucléaires présents dans la matrice de diamant

L'augmentation de la taille du registre quantique basé sur le spin électronique du centre NV peut également être réalisée en utilisant les spins nucléaires présents dans la matrice de diamant. En effet, le centre NV peut être couplé par interaction hyperfine avec des spins nucléaires individuels situés sur les sites cristallins voisins. Ces spins nucléaires peuvent être ceux associés à l'isotope  $^{13}\text{C}$ , de spin nucléaire  $I = 1/2$ , ou bien à l'atome d'azote du centre NV lui-même<sup>8</sup>. Lorsqu'un couplage hyperfin est détecté, il est alors possible de manipuler de façon cohérente l'état des spins nucléaires individuels au moyen d'impulsions radiofréquences, et de lire cet état en le transférant sur le spin électronique du centre coloré NV [53, 109]. Ces techniques permettent de réaliser des systèmes quantiques

8. L'isotope  $^{14}\text{N}$  possède un spin nucléaire  $I = 1$ , et l'isotope  $^{15}\text{N}$  un spin nucléaire  $I = 1/2$ .

hybrides entièrement diamant fonctionnant à température ambiante et combinant le spin électronique du centre NV aux spins nucléaires présents dans la matrice de diamant [27, 47, 48, 51, 52].



**FIGURE 1.16 :** Le spin électronique du centre NV peut être couplé par interaction hyperfine, au spin nucléaire de son noyau d'azote intrinsèque, ou à des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  présents dans la matrice de diamant.

Le point fort des spins nucléaires est qu'ils sont très bien isolés de l'environnement [143]. En effet, de part la forte localisation de leur fonction d'onde de spin et leur plus faible rapport gyromagnétique, ils sont beaucoup moins sensibles au bruit de l'environnement que le spin électronique du centre NV, et possèdent ainsi des temps de cohérence beaucoup plus longs [47, 48]. Les spins nucléaires du diamant peuvent ainsi être utilisés comme mémoire quantique pour stocker l'information codée sur le bit quantique associé au centre NV [47, 49, 144]. Un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  a été récemment utilisé pour mémoriser pendant plus d'une seconde et à température ambiante l'état de spin électronique d'un centre NV [49]. En utilisant deux atomes de  $^{13}\text{C}$  couplés au centre NV par interaction hyperfine, la réalisation d'un état de Bell entre les deux spins nucléaires voisins a été démontrée récemment [48, 145]. De plus, en incluant le spin électronique du centre coloré NV comme troisième bit quantique, il est également possible de fabriquer un état intriqué de type Greenberger-Horne-Zeilinger (GHZ) [48]. De tels résultats permettent d'envisager de façon réaliste l'utilisation de systèmes hybrides quantiques à base de spins électroniques et nucléaires dans le diamant pour la réalisation d'algorithmes quantiques simples à température ambiante. Les premières réalisations de protocoles de correction d'erreurs quantiques sur des spins individuels à l'état solide ont d'ailleurs été implémentées très récemment à l'aide de registres quantiques assemblant le spin électronique d'un centre NV à des spins nucléaires dans le diamant [51, 52].

Mon principal travail de thèse s'inscrit dans le cadre général des registres quantiques basés sur le spin électronique du centre NV couplé à des spins nucléaires de la matrice de diamant. Je me suis particulièrement intéressée au couplage hyperfin de centres NV avec les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  disséminés aléatoirement dans le diamant. Selon l'emplacement des sites cristallins hébergeant ces  $^{13}\text{C}$ , l'interaction hyperfine prend des valeurs différentes qui

peuvent être mesurées en analysant les spectres de résonance magnétique des centres NV (cf. Chapitre 2). Nous verrons également comment le spin électronique du centre NV peut être utilisé comme bit quantique auxiliaire pour initialiser l'état des spins nucléaires avec une grande fidélité (cf. Chapitre 3). Comme évoqué au paragraphe 1.2, les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  présents dans les échantillons de diamant sont dans certains cas néfastes pour la cohérence des états de spin électronique du centre NV. Durant ma thèse, j'ai également étudié les processus de décohérence du spin électronique du centre NV sous l'influence d'un bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  (cf. Chapitre 4).

## Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que le centre NV du diamant constitue un système prometteur pour le développement de l'information quantique basée à l'état solide et à température ambiante [16, 36, 50, 136, 145–147]. Isolé à l'échelle individuelle, le centre NV peut être utilisé comme bit quantique grâce à son spin électronique. En effet, l'état de son spin électronique peut être initialisé par pompage optique, manipulé de manière cohérente à l'aide d'un champ magnétique micro-onde, et mesuré en exploitant la dépendance du niveau de photoluminescence du centre NV vis-à-vis de son état de spin électronique [22, 45]. Par ingénierie du matériau diamant [49], ou en utilisant des techniques de découplage dynamique [113, 123, 124], les temps de cohérence associés aux états de spin électronique du centre NV peuvent atteindre l'échelle de la milliseconde à température ambiante. Les progrès des techniques de couplage contrôlé des centres NV, entre eux ou à d'autres systèmes, ouvre la voie à la potentielle réalisation d'un registre quantique basé sur le spin électronique du centre NV du diamant [16, 50–52, 136].

Nous nous intéressons dans les prochains chapitres à des registres quantiques incluant le spin électronique du centre NV en interaction hyperfine avec des spins nucléaires placés sur des sites voisins dans la matrice de diamant.

# Détection optique de spins nucléaires individuels dans le diamant

## Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2.1 Résonance magnétique de spin en régime impulsionnel . . . . .</b>                            | <b>48</b> |
| 2.1.1 Séquence de mesure impulsionnelle . . . . .   | 50        |
| 2.1.2 Structure hyperfine liée au spin nucléaire de l'azote du centre . .                           | 51        |
| 2.1.3 Performances de la méthode . . . . .  | 53        |
| <b>2.2 Détection de spins nucléaires de <math>^{13}\text{C}</math> à l'échelle individuelle . .</b> | <b>56</b> |
| 2.2.1 Structure hyperfine de centre NV couplé à un $^{13}\text{C}$ . . . . .                        | 57        |
| 2.2.2 Mesures spectrales des écarts hyperfins . . . . .   | 61        |

## Introduction

Les spins nucléaires sont des candidats intéressants pour l'information quantique, en particulier pour la réalisation de mémoires quantiques [47, 148]. En effet, les spins nucléaires étant très bien isolés de l'environnement, ils présentent des temps de cohérence pouvant atteindre plusieurs secondes [49]. La contrepartie de leur faible interaction avec l'environnement est qu'ils sont délicats à détecter à l'échelle individuelle. Une stratégie pour contourner ce problème consiste à utiliser un spin électronique, que l'on sait observer et contrôler, comme système auxiliaire couplé par interaction hyperfine de manière cohérente avec le spin nucléaire que l'on souhaite étudier [143]. Dans ce contexte, le spin électronique du centre NV peut être utilisé comme capteur quantique pour détecter la présence de spins nucléaires individuels disséminés dans la matrice de diamant [53, 149, 150].



**FIGURE 2.1 :** Représentation symbolique du spin électronique d'un centre NV en interaction hyperfine avec un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ .

Du point de vue des temps de cohérence des centres NV, nous avons vu au paragraphe 1.2.2 que la présence de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  dans la matrice de diamant est néfaste [103]. En effet, le bain de spins nucléaires qu'ils forment génère un champ magnétique fluctuant qui déphase le spin électronique du centre NV<sup>1</sup> [108, 151]. Par contre, si un  $^{13}\text{C}$  est placé sur un site cristallin suffisamment proche d'un centre NV, l'intensité de leur interaction hyperfine peut excéder le taux de décohérence du centre NV [Figure 2.1]. Dans ce cas-là, il est possible de mettre à profit ce couplage hyperfin pour manipuler le spin nucléaire [53], et l'utiliser comme bit quantique additionnel du système [47, 53, 152].

L'interaction entre un spin nucléaire et un centre NV se manifeste en une structure hyperfine dans le diagramme des énergies propres du système [153]. Cette structure peut être mise en évidence par détection optique de la résonance magnétique du centre NV, tant que l'amplitude de l'interaction excède la largeur de la raie de résonance magnétique [47, 48, 149, 150]. Quand les spectres sont enregistrés en mode continu (cf. §1.1.2), la largeur typique de la résonance magnétique est de l'ordre de quelques MHz, en raison de l'élargissement de puissance, induit à la fois par le laser de lecture et par le champ micro-onde [154, 155]. Cet élargissement limite fortement la possibilité de détecter des spins nucléaires sur des sites adjacents au centre NV.

Dans ce chapitre, je commencerai par décrire une technique de spectroscopie originale fondée sur la manipulation impulsionnelle et cohérente de l'état de spin électronique (§2.1). Cette méthode permet de s'affranchir de l'élargissement de puissance lors de la mesure du spectre de résonance magnétique d'un centre NV individuel et d'atteindre ainsi une largeur de la résonance magnétique limitée par l'élargissement inhomogène de la transition de spin. Dans une deuxième partie, nous appliquerons cette technique de spectroscopie impulsionnelle à la détection systématique de couplages hyperfins de centres NV avec des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  voisins (§2.2).

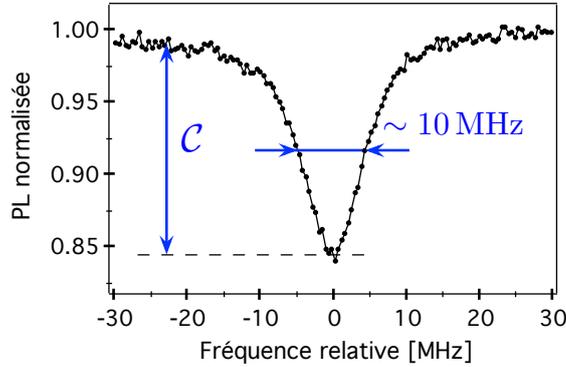
### 2.1 Résonance magnétique de spin en régime impulsionnel

La dynamique de spin du centre NV permet une détection toute optique de sa résonance magnétique de spin électronique (cf. §1.1.2). La méthode de mesure vue au premier chapitre consiste à exciter le centre NV par un rayonnement laser continu, tout en lui appliquant un champ magnétique micro-onde également continu. Une chute du signal de photoluminescence est observée pour les fréquences micro-ondes proches de la fréquence de la transition de spin électronique. Cette technique de mesure a l'avantage d'être commode à implémenter, mais souffre du problème d'élargissement de puissance de la raie de résonance, lié à l'excitation simultanée optique et micro-onde en continu [154, 155]. Un spectre de résonance magnétique typique enregistré par cette méthode de résonance magnétique

---

1. Ce point sera détaillé au chapitre 4.

continue est montré sur la Figure 2.2. La largeur de raie est de l'ordre de  $\Delta\nu \simeq 10$  MHz. Une telle largeur est une limitation importante pour détecter la structure hyperfine induite par des spins nucléaires voisins du centre NV, l'amplitude du couplage hyperfin étant bien souvent de l'ordre de quelques MHz.



**FIGURE 2.2 :** Spectre de résonance de spin enregistré en excitant simultanément un centre NV avec le laser et le champ magnétique en mode continu. Les paramètres d'excitation permettant d'obtenir un bon contraste  $\mathcal{C}$  de la résonance conduisent à un élargissement de puissance de la raie de l'ordre de quelques MHz.

En l'absence de cet élargissement de puissance, le profil de raie inhomogène, induit par les interactions du centre NV avec le bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  environnants, est de type gaussien<sup>2</sup> [108, 151, 156]. Sa largeur à mi-hauteur est reliée au temps de cohérence  $T_2^*$  par la formule :

$$\Gamma_2^* = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi T_2^*}. \quad (2.1)$$

Comme nous l'avons discuté au paragraphe 1.2, le temps de cohérence  $T_2^*$  dans les échantillons de diamant CVD ultrapurs, d'abondance isotopique naturelle en carbone, est en moyenne de  $2 \mu\text{s}$  [108, 151], conduisant à une largeur de raie inhomogène de l'ordre de 250 kHz. Cette largeur de raie est en principe atteignable par la technique de résonance magnétique continue, en diminuant fortement les intensités des rayonnements laser et micro-onde utilisées. Cependant, cette méthode simple conduit à une diminution tant du contraste  $\mathcal{C}$  de la raie de résonance [Figure 2.2], que du signal de photoluminescence, et réclame donc des temps d'acquisition plus longs [155]. Une analyse systématique de l'effet de la puissance optique et de la puissance micro-onde sur la largeur et le contraste de la résonance magnétique est donnée en annexe B, en utilisant un modèle simplifié de la dynamique de spin.

Afin de s'affranchir du phénomène d'élargissement de puissance, tout en préservant un bon contraste de la raie de résonance, il est nécessaire d'employer une autre technique de

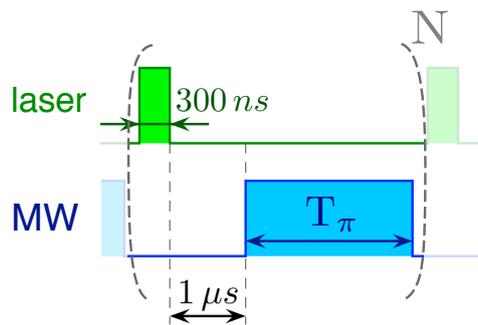
2. La nature gaussienne de la raie de résonance magnétique sera démontrée au chapitre 4.

détection de résonance magnétique, basée sur une excitation impulsionnelle permettant de séparer le processus de lecture de l'état de spin de celui de sa manipulation.

Cette partie détaille les caractéristiques de la technique impulsionnelle de détection de la résonance magnétique de spin du centre NV. La première partie présentera le principe de cette méthode de mesure (§2.1.1). L'application de cette technique permettra ensuite de mettre à jour la structure hyperfine du centre NV liée à l'interaction de son spin électronique avec le spin nucléaire de son noyau d'azote constitutif (§2.1.2). Dans une dernière partie, nous étudierons les performances de la méthode de résonance magnétique impulsionnelle (§2.1.3).

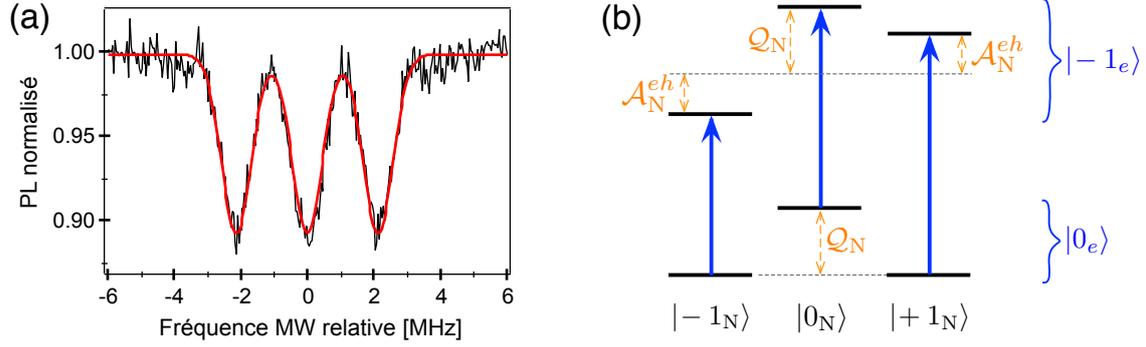
### 2.1.1 Séquence de mesure impulsionnelle

Plutôt que d'exciter simultanément le centre NV par des champs laser et micro-onde continus, ces deux processus vont être séparés temporellement en passant en régime impulsionnel. La séquence d'impulsions utilisée est schématisée sur la Figure 2.3. Elle consiste en l'application d'une impulsion laser qui sert à la fois d'initialisation et de lecture de l'état du spin électronique, suivie d'une impulsion  $\pi$  micro-onde pour faire basculer le spin de l'état  $|0_e\rangle$  vers l'état  $|1_e\rangle$ . La durée de l'impulsion laser est fixée à 300 ns pour une puissance d'excitation de  $\mathcal{P}_{opt} \simeq 300 \mu\text{W}$ , ce qui correspond à la puissance de saturation de la transition radiative pour notre dispositif expérimental. Ceci permet d'assurer une bonne efficacité d'initialisation, tout en préservant un bon rapport signal sur bruit de lecture (cf. §1.1.3). L'impulsion laser est suivie d'un temps d'attente de  $1 \mu\text{s}$ , afin de laisser le temps aux populations piégées dans l'état métastable de relaxer dans le niveau fondamental<sup>3</sup>. Enfin, est appliquée une impulsion micro-onde de durée  $T_\pi$ , correspondant à une impulsion  $\pi$ , retournant complètement le spin de l'état  $|0_e\rangle$  vers l'état  $|1_e\rangle$ , quand la micro-onde est à résonance avec la transition.



**FIGURE 2.3** : Séquence d'impulsions utilisée pour la détection optique de la résonance magnétique de spin du centre NV.

3. Pour rappel, la durée de vie de l'état métastable est de  $\tau_{met} \simeq 200 \text{ ns}$ .



**FIGURE 2.4 :** (a) Spectre de résonance magnétique enregistré en répétant la séquence schématisée sur la Figure 2.3, avec une impulsion micro-onde  $\pi$  de  $T_\pi = 0,9 \mu\text{s}$ . (b) Schéma de la structure hyperfine liée à l'interaction hyperfine du centre NV avec le spin nucléaire de son noyau intrinsèque de  $^{14}\text{N}$  [cf. Eq. (2.5)]. Les états  $|0_e\rangle$  et  $|-1_e\rangle$  réfèrent respectivement aux états  $|m_s = 0\rangle$  et  $|m_s = -1\rangle$ , qui correspondent à la projection du spin électronique sur l'axe du centre NV (cf. §1.1.2). Les états  $|j_N\rangle$ , où  $j \in \{-1, 0, 1\}$ , indiquent les trois états de projection du spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$ , possédant un spin nucléaire  $I_N = 1$ , sur ce même axe de quantification.

Cette séquence de résonance magnétique impulsionnelle est répétée, en faisant varier périodiquement la fréquence micro-onde d'excitation. Comme pour la méthode de résonance magnétique continue, le signal de photoluminescence émis par le centre NV est enregistré pour chaque fréquence micro-onde.

Un spectre typique, enregistré sur un centre unique avec une durée de l'impulsion  $\pi$  micro-onde de  $T_\pi = 900 \text{ ns}$ , est montré sur la Figure 2.4 (a). La diminution de la largeur de raie permet de mettre à jour la structure hyperfine du centre NV, liée au couplage avec le spin nucléaire de son noyau d'azote intrinsèque. L'isotope largement majoritaire ( $\sim 99,6\%$ ) de l'élément azote est le  $^{14}\text{N}$ , qui possède un spin nucléaire  $I_N = 1$ . Avant de discuter les performances de la méthode de spectroscopie impulsionnelle, nous profitons de l'observation de cette structure hyperfine pour écrire dans le paragraphe suivant l'hamiltonien du système comprenant le spin électronique d'un centre NV en interaction avec le spin nucléaire de son noyau d'azote intrinsèque.

### 2.1.2 Structure hyperfine liée au spin nucléaire de l'azote du centre

En considérant un champ magnétique statique aligné parallèlement à l'axe du centre NV, considéré suivant la direction  $z$ , l'hamiltonien du système constitué du seul spin électronique du centre NV, représenté par l'opérateur  $\hat{\mathbf{S}}$ , s'écrit [93, 157]

$$\hat{\mathcal{H}}_e = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \gamma_e B \hat{S}_z, \quad (2.2)$$

## 2. Détection optique de spins nucléaires individuels dans le diamant

où  $\{x, y, z\}$  définit un trièdre orthogonal direct où la direction  $z$  correspond à l'axe du centre NV. Par commodité, l'hamiltonien est écrit de façon à être homogène à une fréquence plutôt qu'à une énergie. Les deux premiers termes de l'hamiltonien proviennent de l'interaction dipolaire entre les spins des deux électrons non appariés du centre NV [157] (cf. §1.1.2). Le premier terme lève la dégénérescence entre les états du spin électronique de projection  $|m_s \pm 1\rangle$  et  $|m_s = 0\rangle$ , en les séparant d'une valeur  $D \simeq 2,87$  GHz, souvent appelée par sa dénomination anglaise *zero-field splitting*. Le deuxième terme, très sensible aux contraintes du matériau, mélange les deux états  $|m_s = +1\rangle$  et  $|m_s = -1\rangle$ . Dans les échantillons massifs, cette composante est très faible :  $E \sim 100$  kHz [88]. Excepté en champ magnétique parfaitement nul, ce couplage peut donc être négligé, compte tenu de la forte valeur de la constante d'interaction spin-spin  $D$ . Le dernier terme décrit la contribution Zeeman, correspondant à l'interaction du spin électronique avec le champ magnétique statique d'amplitude  $B$ . Le rapport gyromagnétique du centre NV vaut  $\gamma_e \simeq 2,80$  MHz.G<sup>-1</sup>.

En considérant maintenant l'interaction avec le spin nucléaire du noyau du <sup>14</sup>N du centre NV, l'hamiltonien  $\hat{\mathcal{H}}_0$  du système total s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_e + \gamma_n^{(N)} B \hat{I}_z^{(N)} + \mathcal{Q}_N \left( \hat{I}_z^{(N)} \right)^2 + \hat{\mathbf{S}} \cdot \underline{\underline{\mathcal{A}}}^{(N)} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(N)}, \quad (2.3)$$

où  $\hat{\mathcal{H}}_e$  est décrit par l'équation (2.2) et  $\hat{\mathbf{I}}_N$  est l'opérateur associé au spin nucléaire de l'azote. Le deuxième terme de l'hamiltonien est le terme d'interaction Zeeman associé au spin nucléaire de l'azote, où  $\gamma_n^{(N)} \simeq 0,31$  kHz.G<sup>-1</sup> [158] est le rapport gyromagnétique du spin du noyau de <sup>14</sup>N. Le troisième terme est un terme d'interaction quadripolaire électrique, conséquence de la non-symétrie sphérique des charges du noyau, provenant du fait que  $I_N$  est supérieur à 1/2 [157]. La constante d'interaction quadripolaire électrique vaut  $\mathcal{Q}_N \simeq -4,95$  MHz [159]. Le dernier terme représente l'interaction hyperfine, couplant le spin électronique du centre NV et le spin nucléaire du noyau de <sup>14</sup>N. Cette interaction comprend à la fois l'interaction de contact de Fermi, de caractère isotrope et résultant du chevauchement des fonctions d'onde de spins, et l'interaction dipolaire magnétique, de nature anisotrope [93, 157]. Le tenseur hyperfin  $\underline{\underline{\mathcal{A}}}^{(N)}$  s'écrit dans la base  $\{x, y, z\}$  liée au centre NV :

$$(\underline{\underline{\mathcal{A}}}^{(N)}) = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_\perp^{(N)} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{A}_\perp^{(N)} & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{A}_{zz}^{(N)} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

La matrice est diagonale car l'azote est supposé posséder la même symétrie que le centre NV [160, 161]. En développant le terme d'interaction hyperfine et en se plaçant dans l'approximation séculaire, l'hamiltonien du système s'écrit sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = D \hat{S}_z^2 + \gamma_e B \hat{S}_z + \gamma_n^{(N)} B \hat{I}_z^{(N)} + \mathcal{Q}_N \left( \hat{I}_z^{(N)} \right)^2 + \mathcal{A}_{zz}^{(N)} \hat{S}_z \hat{I}_z. \quad (2.5)$$

où la composante longitudinale vaut  $\mathcal{A}_{zz}^{(N)} \simeq -2,16$  MHz [159].

Les états propres de cet hamiltonien sont donc les états propres  $|m_s, m_{I(N)}\rangle$  des opérateurs de projection du spin électronique et du spin nucléaire sur l'axe  $z$  du centre NV. Nous les noterons sous la forme  $|i_e, j_N\rangle$ , où les index  $e$  et  $N$  réfèrent respectivement au spin électronique du centre NV et au spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$ . Puisque ces deux spins possèdent des nombres quantiques de spins respectifs  $S = 1$  et  $I_N = 1$ , les nombres  $i$  et  $j$  prennent les trois valeurs possibles :  $\{-1, 0, +1\}$ .

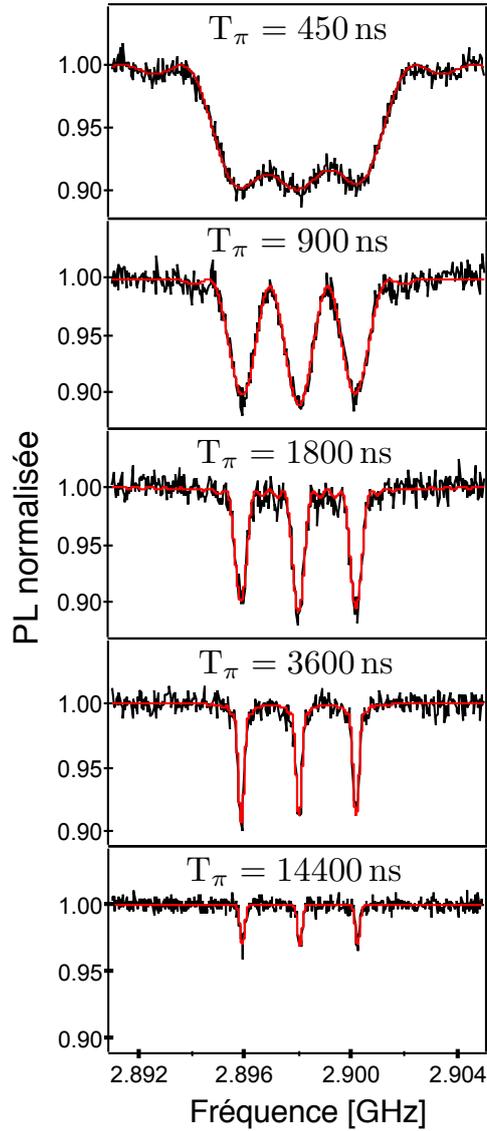
La structure hyperfine du centre NV résultant de l'interaction de son spin électronique avec le spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$  est schématisée sur la Figure 2.4 (b), pour les multiplets d'états de spin électronique  $|0_e\rangle$  et  $|-1_e\rangle$ . Les transitions de type dipolaire magnétique imposent de conserver la projection du spin nucléaire suivant l'axe  $z$ , soit  $\Delta m_{I(N)} = 0$ . La structure hyperfine du centre  $^{14}\text{NV}$  possède donc trois transitions autorisées, correspondant aux trois raies observées sur le spectre de résonance de la Figure 2.4 (a). L'espacement des raies provient uniquement de la composante  $\mathcal{A}_{zz}^{(N)}$  du tenseur hyperfin. Par la suite, nous appellerons cet espacement indifféremment écart hyperfin ou séparation hyperfine, et nous le désignerons par la notation  $\mathcal{A}_N^{eh}$ . Comme illustré par la Figure 2.4 (a), le spectre de résonance magnétique des centres NV mettant à jour cette structure hyperfine indique trois raies de résonance, séparées de la valeur  $\mathcal{A}_N^{eh} = \mathcal{A}_{zz}^{(N)} \simeq -2,16$  MHz.

A l'aide de la technique de résonance magnétique en régime impulsionnel, il est aisément possible de résoudre la structure hyperfine des centres NV associée au couplage de leur spin électronique avec le spin nucléaire de leur noyau d'azote intrinsèque. Nous allons maintenant analyser en détails les performances de la méthode de résonance magnétique impulsionnelle, en termes de largeur et de contraste des raies de résonance.

### 2.1.3 Performances de la méthode

Des exemples de spectres impulsionnels enregistrés pour des durées d'impulsion  $\pi$  de plus en plus longues sont montrés sur la Figure 2.5. Expérimentalement, la durée de l'impulsion  $\pi$  est choisie en ajustant la puissance micro-onde via des mesures d'oscillations de Rabi (cf. §1.1.3). Pour des courtes impulsions  $\pi$ , la largeur des raies est limitée par la largeur spectrale de l'impulsion micro-onde. En augmentant la durée  $T_\pi$ , les raies de résonance s'affinent. Le contraste reste globalement constant jusqu'à  $T_\pi \sim 2 \mu\text{s}$ , correspondant au temps de cohérence  $T_2^*$  du centre NV étudié, et décroît ensuite avec l'augmentation de la durée de l'impulsion  $\pi$ .

Le profil de raie est donné par la transformée de Fourier du produit d'une fonction rectangulaire de largeur  $T_\pi$  par le profil temporel gaussien  $\propto e^{-\left(\frac{t}{T_2^*}\right)^2}$  induit par la dé-



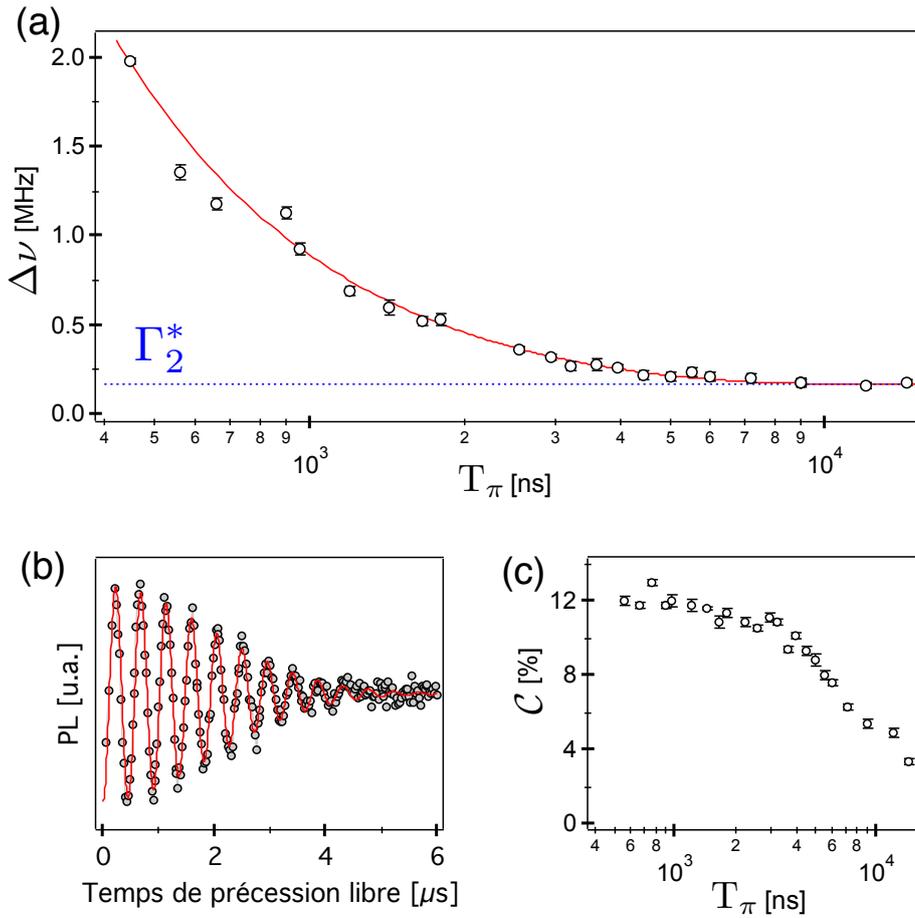
**FIGURE 2.5** : Spectres de résonance magnétique d'un centre NV unique, enregistrés en augmentant la durée  $T_\pi$  de l'impulsion micro-onde  $\pi$ .

cohérence du centre NV sous l'influence du bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ <sup>4</sup>. Le résultat correspond à la convolution d'un sinus cardinal de largeur  $\Gamma_\pi \propto T_\pi^{-1}$  par une fonction gaussienne de largeur  $\Gamma_2^* \propto T_2^{*-1}$  [cf. Eq. (2.1)]. Si  $\Gamma_\pi \gg \Gamma_2^*$ , la largeur de raie est dominée par l'élargissement de puissance dû à la micro-onde et  $\Gamma_\pi \propto T_\pi^{-1}$ . Son profil est alors équivalent à un sinus cardinal, comme visible sur le spectre supérieur de la Figure 2.5. En augmentant la durée  $T_\pi$ , la raie de résonance s'affine et son profil s'approche d'un profil

4. Ce profil correspond à l'enveloppe des franges de Ramsey (cf. 1.2.1), qui sera modélisée au chapitre 4.

gaussien, comme visible sur les spectres inférieurs de la Figure 2.5.

L'évolution de la largeur de la raie de résonance  $\Delta\nu$  en fonction de la durée de l'impulsion micro-onde est présentée sur la Figure 2.6 (a). La largeur de la raie diminue effectivement quand  $T_\pi$  augmente, et sature à  $\Gamma_2^* \simeq 200$  kHz pour les longues durées d'impulsion  $\pi$  telles que  $T_\pi \gg T_2^*$ . Dans ce cas, la largeur de raie est uniquement limitée par l'élargissement inhomogène induit par le bain de spins nucléaires. L'élargissement de puissance a été quant à lui complètement supprimé.



**FIGURE 2.6 :** (a) Evolution de la largeur à mi-hauteur des raies de résonance en fonction de la durée de l'impulsion micro-onde  $\pi$ . La ligne continue correspond à la courbe théorique de la largeur de raie d'un profil issu de la convolution de la transformée de Fourier d'une fonction porte de largeur  $T_\pi$ , avec une fonction gaussienne de largeur à mi-hauteur  $\Gamma_2^* = 200$  kHz. (b) Signal de précession libre du centre NV enregistré au croisement de niveaux dans l'état excité. Le temps de décroissance des franges donne  $T_2^* = 2,7 \pm 0,1 \mu\text{s}$ , ce qui correspond à  $\Gamma_{2,\text{Ramsey}}^* = 200 \pm 10$  kHz d'après la formule (2.1). (c) Evolution du contraste des raies de résonance avec l'augmentation de la durée de l'impulsion  $\pi$  micro-onde.

Afin de vérifier que la valeur de saturation de la largeur de raie correspond effective-

ment à la largeur inhomogène du centre, le temps de cohérence  $T_2^*$  est mesuré en effectuant une séquence de franges de Ramsey. Le signal de précession libre correspondant est tracé sur la Figure 2.6 (b). L'amortissement des oscillations donne  $T_2^* = 2,7 \pm 0,1 \mu\text{s}$ . En utilisant l'équation 2.1, la largeur inhomogène associée est de  $\Gamma_{2,\text{Ramsey}}^* = 200 \pm 10 \text{ kHz}$ , en accord avec la valeur de la largeur des raies mesurées pour les longues impulsions  $\pi$  :  $\Gamma_2^* \simeq 200 \text{ kHz}$ . Pour des durées d'impulsions  $\pi$  micro-ondes longues devant le temps de cohérence  $T_2^*$  du centre, le profil des raies est donc totalement affranchi de l'élargissement de puissance. La largeur théorique du profil de raie, en fixant la valeur de saturation  $\Gamma_2^*$  à 200 kHz, a été calculée numériquement et est représentée par la ligne continue sur la Figure 2.6 (a). Ce modèle épouse bien l'évolution de la largeur de raie avec l'augmentation de la durée de l'impulsion  $\pi$ .

Le contraste de la raie de résonance est également affecté par la durée de l'impulsion  $\pi$  [Figure 2.6 (c)]. En première approximation, il est globalement constant jusqu'à  $T_\pi \sim T_2^*$ , puis décroît rapidement après. Cette décroissance est analogue à l'amortissement du signal d'oscillations de Rabi, lié au couplage du centre NV avec son environnement [102,162].

La technique de résonance magnétique en régime impulsionnel permet d'obtenir des largeurs de raies limitées par  $T_2^*$ , tout en maintenant un bon contraste par rapport à la méthode de résonance magnétique continue. Dans la prochaine partie, nous allons utiliser cette technique pour analyser l'intensité du couplage hyperfin entre un centre NV et des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  placés aléatoirement sur des sites cristallins adjacents.

## 2.2 Détection de spins nucléaires de $^{13}\text{C}$ à l'échelle individuelle

Tout comme les centres NV, les atomes de  $^{13}\text{C}$  sont distribués de manière aléatoire dans la matrice de diamant. Si un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  est situé suffisamment proche d'un centre NV, l'intensité de leur interaction hyperfine peut excéder le taux de décohérence de ce dernier. Le couplage entre ces deux spins induit alors une structure hyperfine décelable dans le spectre de résonance magnétique du défaut.

Dans cette partie, nous commencerons par détailler la structure hyperfine théorique d'un centre NV en interaction avec un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ , possédant un nombre quantique de spin  $I_C = 1/2$  (§2.2.1). Puis, nous mettrons à profit la technique de résonance magnétique impulsionnelle étudiée à la partie précédente, pour étudier de façon systématique l'intensité de couplage hyperfin entre un centre NV et des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  individuels disséminés dans la matrice de diamant (§2.2.2).

### 2.2.1 Structure hyperfine de centre NV couplé à un $^{13}\text{C}$

Le système est maintenant constitué du spin électronique d'un centre NV, en interaction hyperfine avec à la fois le spin nucléaire de son noyau de  $^{14}\text{N}$  intrinsèque, et le spin nucléaire d'un noyau de  $^{13}\text{C}$  voisin. Dans ce cas, l'hamiltonien du système s'exprime sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \gamma_n \mathbf{B} \hat{I}_z + \hat{\mathbf{S}} \cdot \underline{\underline{\mathcal{A}}} \cdot \hat{\mathbf{I}}, \quad (2.6)$$

où  $\hat{\mathcal{H}}_0$  est l'hamiltonien défini par l'équation (2.5), correspondant au sous-système constitué du spin électronique et du spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$ ,  $\gamma_n \simeq 1,07 \text{ kHz} \cdot \text{G}^{-1}$  est le rapport gyromagnétique du spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$ , et  $\underline{\underline{\mathcal{A}}}$  est le tenseur décrivant l'interaction hyperfine entre le centre NV et le spin nucléaire lié au  $^{13}\text{C}$ . Il est défini par :

$$\underline{\underline{\mathcal{A}}} = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_{xx} & \mathcal{A}_{xy} & \mathcal{A}_{xz} \\ \mathcal{A}_{yx} & \mathcal{A}_{yy} & \mathcal{A}_{yz} \\ \mathcal{A}_{zx} & \mathcal{A}_{zy} & \mathcal{A}_{zz} \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

où  $\{x, y, z\}$  est la base orthogonale liée au centre NV. Comme pour l'interaction avec le spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  (cf. §2.1.2), le couplage hyperfin du centre NV avec le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  peut avoir deux origines : l'interaction de contact de Fermi et l'interaction dipole-dipole.

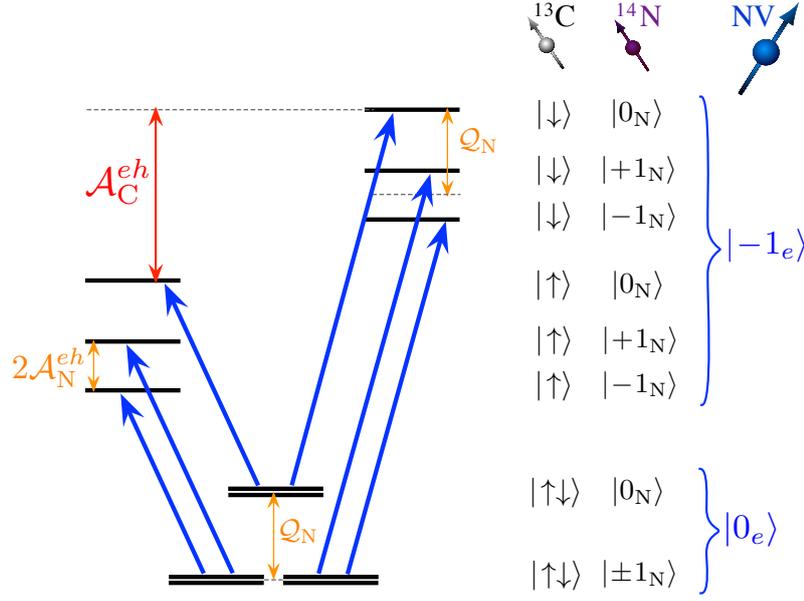
Pour les valeurs de champ magnétique considérées, la différence d'énergie entre les états de spin électronique  $|m_s\rangle$  est beaucoup plus importante que les composantes du tenseur hyperfin. Par conséquent, il est possible d'effectuer l'approximation séculaire pour le spin électronique du centre NV. En négligeant donc les termes proportionnels à  $\hat{S}_x$  et à  $\hat{S}_y$ , l'hamiltonien du système se simplifie en :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{H}}_0 + \gamma_n \mathbf{B} \hat{I}_z + \hat{S}_z \sum_i \mathcal{A}_{zi} \hat{I}_z \\ &= \hat{\mathcal{H}}_0 + \gamma_n \mathbf{B} \hat{I}_z + \frac{\mathcal{A}_{nd}}{2} \hat{S}_z [\hat{I}_+ e^{-i\phi} + \hat{I}_- e^{+i\phi}] + \mathcal{A}_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z, \end{aligned} \quad (2.8)$$

où

$$\begin{cases} \hat{I}_{\pm} &= \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y \\ \mathcal{A}_{nd} &= \sqrt{\mathcal{A}_{zx}^2 + \mathcal{A}_{zy}^2} \\ \tan \phi &= \frac{\mathcal{A}_{zy}}{\mathcal{A}_{zx}}. \end{cases} \quad (2.9)$$

Pour des questions de clarté, nous restreignons notre étude aux multiplets de spin électronique  $| -1_e \rangle$  et  $| 0_e \rangle$  et aux états de projection du spin nucléaire de l'azote  $m_{I_N} = +1$ . Les formules qui suivent sont identiques pour les autres projections  $m_{I_N} = 0$  et  $-1$ . Dans la base des états  $\{|m_s, m_{I_C}\rangle\} = \{|0_e, \uparrow\rangle, |0_e, \downarrow\rangle, |-1_e, \uparrow\rangle, |-1_e, \downarrow\rangle\}$ , et en appelant (1) la



**FIGURE 2.7 :** Schéma de la structure hyperfine d'un centre  $^{14}\text{NV}$  couplé à un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ . Les termes non diagonaux du tenseur hyperfin associé au  $^{13}\text{C}$  sont ici supposés négligeables. Les états représentés correspondent aux états propres des opérateurs de projection des trois spins sur l'axe du centre NV. Les index  $e$  et  $N$  réfèrent respectivement aux états du spin électronique du centre NV et du spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$ . Les deux états associés au spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  sont désignés par  $|+1/2\rangle = |\uparrow\rangle$  et  $|-1/2\rangle = |\downarrow\rangle$ . Les flèches bleues indiquent les six transitions hyperfines autorisées conservant la projection des spins nucléaires sur l'axe du centre NV. Le couplage hyperfin entre le spin électronique du centre NV et le spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  conduit à un écart hyperfin  $A_C^{eh}$ , séparant les transitions associées aux états  $|\uparrow, m_{I(N)}\rangle$  et  $|\downarrow, m_{I(N)}\rangle$ . Ici, les états sont représentés pour  $A_C^{eh} > 0$ . Les constantes  $Q_N$  et  $A_N^{eh}$  proviennent de l'interaction du spin électronique avec le spin nucléaire de l'azote (cf. §2.1.2).

matrice identité, l'hamiltonien donné par l'équation (2.8) est représenté par la matrice :

$$(\mathcal{H}) = E_N(\mathbb{1}) + \begin{pmatrix} \frac{\gamma_n B}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\gamma_n B}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma - \frac{A_{zz} - \gamma_n B}{2} & -\frac{A_{nd}}{2} e^{-i\phi} \\ 0 & 0 & -\frac{A_{nd}}{2} e^{i\phi} & \Sigma + \frac{A_{zz} - \gamma_n B}{2} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

avec

$$\begin{cases} E_N = -Q_N + \gamma_n^{(N)} B \\ \Sigma = D - \gamma_e B - A_N^{eh} . \end{cases} \quad (2.11)$$

Les fréquences propres du système, obtenues en diagonalisant cette matrice, sont données

par :

$$\nu_1 = +\frac{\gamma_n \text{B}}{2} \quad (2.12a)$$

$$\nu_2 = -\frac{\gamma_n \text{B}}{2} \quad (2.12b)$$

$$\nu_3 = \Sigma - \frac{1}{2}\xi \sqrt{\mathcal{A}_{nd}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n \text{B})^2} \quad (2.12c)$$

$$\nu_4 = \Sigma + \frac{1}{2}\xi \sqrt{\mathcal{A}_{nd}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n \text{B})^2}, \quad (2.12d)$$

où  $\xi$  est le signe du coefficient  $\mathcal{A}_{zz}$ . Les états propres associés sont :

$$|\psi_1\rangle = |0_e, \uparrow\rangle \quad (2.13a)$$

$$|\psi_2\rangle = |0_e, \downarrow\rangle \quad (2.13b)$$

$$|\psi_3\rangle = |+\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |-1_e, \uparrow\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\phi} |-1_e, \downarrow\rangle \quad (2.13c)$$

$$|\psi_4\rangle = |-\rangle = -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\phi} |-1_e, \uparrow\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |-1_e, \downarrow\rangle \quad (2.13d)$$

où

$$\tan \theta = \frac{\mathcal{A}_{nd}}{\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n \text{B}}. \quad (2.14)$$

Suivant l'intensité du couplage hyperfin non-diagonal  $\mathcal{A}_{nd}$ , nous pouvons considérer deux cas limites [cf. Figure 2.8].

**Cas :**  $\mathcal{A}_{nd} \sim 0$

Dans la limite où  $|\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n \text{B}| \gg \mathcal{A}_{nd}$ , en d'autres termes, quand  $\theta \rightarrow 0$  ou  $\theta \rightarrow \pi$ , les états propres du système correspondent aux états :

$$|\psi_1\rangle = |0_e, \uparrow\rangle \quad (2.15a)$$

$$|\psi_2\rangle = |0_e, \downarrow\rangle \quad (2.15b)$$

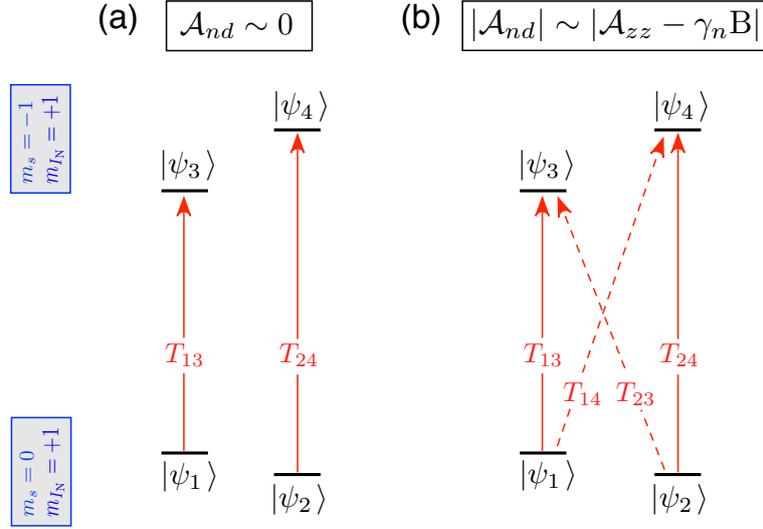
$$|\psi_3\rangle = |-1_e, \uparrow\rangle \quad (2.15c)$$

$$|\psi_4\rangle = |-1_e, \downarrow\rangle. \quad (2.15d)$$

Dans ce cas précis, l'axe de quantification du spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  est identique dans les deux multiplets  $m_s = 0$  and  $m_s = -1$  du spin électronique. Comme schématisé sur la Figure 2.8 (a), seules deux transitions conservant la projection du spin nucléaire sont alors autorisées : d'une part entre les états  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_3\rangle$ , et d'autre part entre les états  $|\psi_2\rangle$  et  $|\psi_4\rangle$ . En utilisant les équations (2.12), les fréquences associées à ces deux transitions s'expriment selon les formules :

$$T_{13} = \Sigma - \frac{\mathcal{A}_{zz}}{2} \quad (2.16a)$$

$$T_{24} = \Sigma + \frac{\mathcal{A}_{zz}}{2}, \quad (2.16b)$$



**FIGURE 2.8** : Schéma représentant les transitions hyperfines possibles, selon l'intensité du couplage hyperfin non-diagonal  $\mathcal{A}_{nd}$ , entre les multiplets de spin électronique  $|0_e\rangle$  et  $|-1_e\rangle$ , associée à la projection du spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$   $|m_{I_N} = +1\rangle$ . (a) Si la composante  $\mathcal{A}_{nd}$  est négligeable, les états propres du système sont décrits par les équations (2.15) et seules deux transitions conservant la projection du spin nucléaire sur l'axe du centre NV sont autorisées. (b) Si  $|\mathcal{A}_{nd}| \sim |\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B|$ , alors les états propres du sous-système sont décrits par les équations (2.13) et deux nouvelles transitions  $T_{14}$  et  $T_{23}$ , interdites dans le cas précédent, sont autorisées. Cependant, nous continuerons de les appeler *transitions interdites* pour les différencier des transitions  $T_{13}$  et  $T_{24}$  qui seront appelées *transitions autorisées*.

où l'indexage indique le numéro des deux niveaux mis en jeu dans la transition :  $T_{ik} = \nu_k - \nu_i$ . Ainsi, quand la composante non-diagonale  $\mathcal{A}_{nd}$  du tenseur hyperfin est négligeable, l'écart entre ces deux fréquences de transition ne dépend pas du champ magnétique et vaut  $\mathcal{A}_{zz}$ . En tenant compte de tous les états liés au spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$ , le spectre de résonance magnétique du centre NV présente alors six transitions hyperfines conservant la projection des spins nucléaires sur l'axe de quantification du centre NV, comme schématisé sur la Figure 2.7.

### Cas : $\mathcal{A}_{nd}$ non négligeable

Si la composante non-diagonale  $\mathcal{A}_{nd}$  est de l'ordre de  $|\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B|$ , alors le couplage entre les états  $|-1_e, \uparrow\rangle$  et  $|-1_e, \downarrow\rangle$  n'est plus négligeable [cf. Eq. (2.13)]. L'axe de quantification du spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  est alors différent dans les deux multiplets  $m_s = 0$  et  $m_s = -1$ . Deux nouvelles transitions précédemment interdites,  $T_{14}$  et  $T_{23}$ , font alors leur apparition dans le spectre, comme représentée sur la Figure 2.8 (b). Les fréquences de ces transitions

sont obtenues à l'aide des équations (2.12) :

$$T_{14} = \Sigma + \frac{1}{2} \sqrt{\mathcal{A}_{nd}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B)^2} - \frac{\gamma_n B}{2} \quad (2.17a)$$

$$T_{23} = \Sigma - \frac{1}{2} \sqrt{\mathcal{A}_{nd}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B)^2} + \frac{\gamma_n B}{2}. \quad (2.17b)$$

En raison du mélange des états de spin, ces transitions sont effectivement autorisées. Néanmoins, nous continuerons de les nommer transitions interdites, pour les différencier des transitions  $T_{13}$  et  $T_{24}$ , qui seront appelées transitions autorisées en référence au cas précédent où  $\mathcal{A}_{nd} \sim 0$ . Les fréquences de ces deux transitions autorisées ont maintenant pour expression :

$$T_{13} = \Sigma - \frac{1}{2} \sqrt{\mathcal{A}_{nd}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B)^2} - \frac{\gamma_n B}{2} \quad (2.18a)$$

$$T_{24} = \Sigma + \frac{1}{2} \sqrt{\mathcal{A}_{nd}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B)^2} + \frac{\gamma_n B}{2}. \quad (2.18b)$$

Quatre transitions de spin électronique sont alors possibles pour chaque projection du spin nucléaire de l'azote. L'intensité relative des transitions interdites et autorisées est déduite des équations (2.13) et est donnée par la formule :

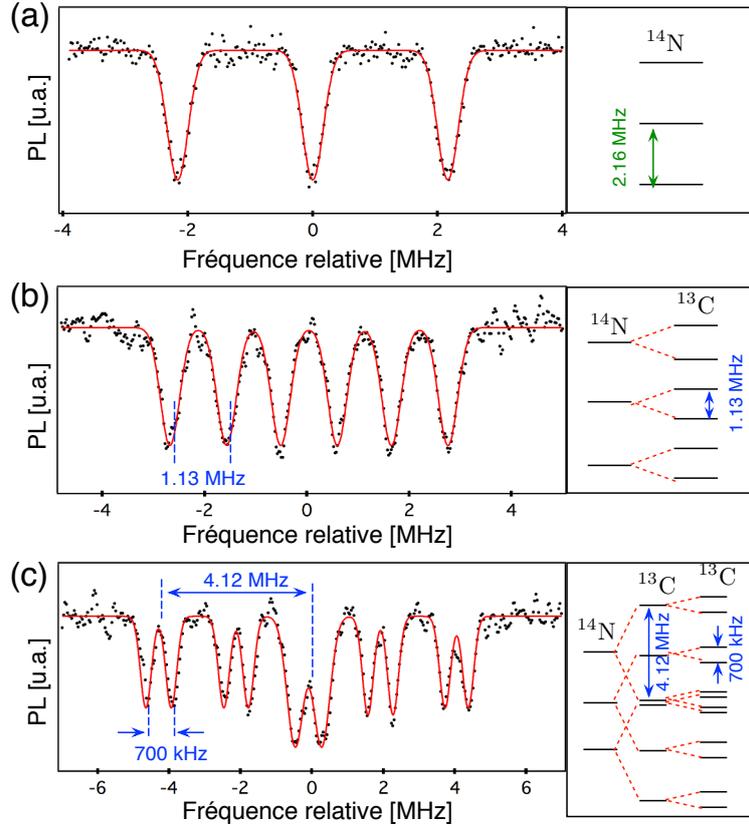
$$R_{i/a} = \frac{|\langle \psi_4 | \psi_1 \rangle|^2}{|\langle \psi_3 | \psi_1 \rangle|^2} = \frac{|\langle \psi_3 | \psi_2 \rangle|^2}{|\langle \psi_4 | \psi_2 \rangle|^2} = \tan^2 \left( \frac{\theta}{2} \right). \quad (2.19)$$

Quand  $\mathcal{A}_{zz} = \gamma_n B$ , c'est-à-dire pour  $\theta = \pi/2$ , les amplitudes des transitions autorisées et interdites sont identiques. Ce cas particulier sera étudié expérimentalement dans le prochain paragraphe.

## 2.2.2 Mesures spectrales des écarts hyperfins

Une étude statistique des différents couplages hyperfins observables entre des centres NV et des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  individuels a été menée. L'étude a porté sur un ensemble d'environ 400 centres NV uniques, dans un échantillon de diamant ultrapur, d'abondance naturelle en  $^{13}\text{C}$  (1,1%). Pour chacun de ces centres, un spectre de résonance magnétique de spin en régime impulsif a été enregistré. Les puissances micro-ondes utilisées pour les séquences ont été ajustées de façon à créer des impulsions  $\pi$  de durée typique  $T_\pi = 3 \mu\text{s}$ , correspondant à l'ordre de grandeur des temps de cohérence  $T_2^*$  pour ce type d'échantillon (cf. §1.2.1).

La plupart des spectres enregistrés, tel celui montré sur la Figure 2.9 (a), ne présentent que trois raies de résonance, liées au couplage du centre NV avec le spin nucléaire de son noyau de  $^{14}\text{N}$  intrinsèque. Cependant, dans environ 25 % des cas, le centre NV présente un couplage hyperfin fort avec un  $^{13}\text{C}$ , décelable par la présence de six raies dans le spectre de résonance magnétique. Un exemple typique est montré sur la Figure 2.9 (b). La valeur



**FIGURE 2.9 :** (a)-(c) Spectres de résonance magnétique enregistrés pour trois centres  $^{14}\text{N}$  fortement couplés à (a) aucun, (b) un et (c) deux spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ .

de la séparation hyperfine  $\mathcal{A}_C^{eh}$  due au couplage avec le  $^{13}\text{C}$  est extraite des spectres en les ajustant par six profils gaussiens suivant la fonction :

$$f(\nu_{\text{MW}}) = Y - A \sum_{m_N=-1}^{0,1} \sum_{m_C=-1/2}^{1/2} \exp\left(-\frac{4 \ln(2)}{\Delta\nu^2} (\nu_{\text{MW}} - \nu_0 + m_N \mathcal{A}_N^{eh} + m_C \mathcal{A}_C^{eh})^2\right), \quad (2.20)$$

où  $\nu_{\text{MW}}$  est la fréquence du champ micro-onde et  $\nu_0 = |D - \gamma_e B|$  est la fréquence centrale du spectre. Les raies ajustées sont donc contraintes à avoir la même amplitude  $A$  et la même largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu$ . La séparation hyperfine liée au couplage avec le spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$  est fixée à  $\mathcal{A}_N^{eh} = -2,16$  MHz. Environ 5% des centres NV étudiés affichent un couplage fort avec deux  $^{13}\text{C}$  [Figure 2.9 (c)]. Leurs spectres sont alors ajustés par douze fonctions gaussiennes, en utilisant une équation similaire à l'équation 2.20.

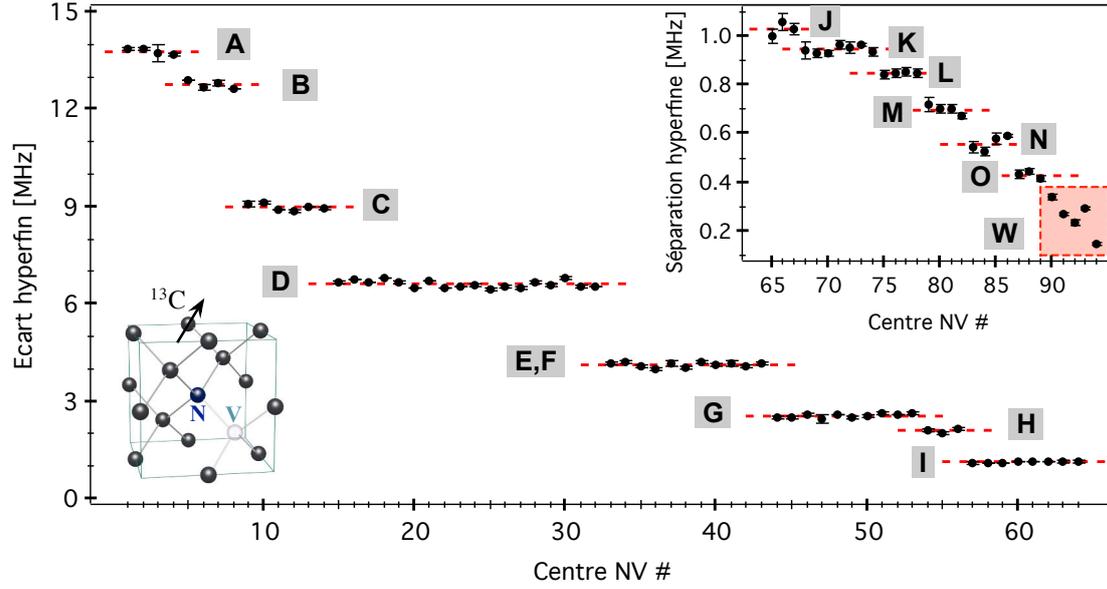
### Écart hyperfin en champ magnétique faible

Les séparations hyperfines sont d'abord mesurées en champ faible, pour  $B \simeq 20$  G. Dans ce cas, le terme d'effet Zeeman nucléaire peut être négligé et la séparation hyperfine

s'exprime seulement en fonction des composantes du tenseur hyperfin selon la formule :

$$\mathcal{A}_C^{eh}(\text{B} \simeq 0 \text{ G}) = T_{24} - T_{13} = \xi \sqrt{\mathcal{A}_{nd}^2 + \mathcal{A}_{zz}^2}, \quad (2.21)$$

où  $T_{24}$  et  $T_{13}$  sont les fréquences des transitions autorisées données par les équations (2.18), et  $\xi$  est le signe de la composante  $\mathcal{A}_{zz}$  du tenseur hyperfin. La méthode de mesure permettant de déterminer le signe de l'interaction hyperfine sera décrite au prochain chapitre, dans le paragraphe 3.1.



**FIGURE 2.10 :** Distribution des écarts hyperfins liés au couplage avec des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ , mesurés sur un ensemble d'environ 400 centres NV uniques. La séparation hyperfine liée à un  $^{13}\text{C}$  positionné sur le premier site voisin de la lacune et de valeur  $\simeq 130$  MHz [74, 160] n'est pas représentée. Les lignes en pointillés indiquent la moyenne de la séparation hyperfine pour chaque famille (de A à O). Les barres d'erreurs représentent l'intervalle de confiance à 95% issu de l'ajustement des spectres de résonance magnétique.

La Figure 2.10 résume les différentes valeurs des séparations hyperfines effectivement mesurées, rangées en ordre décroissant. L'écart hyperfin de 130 MHz, associé à un  $^{13}\text{C}$  situé sur l'un des trois sites adjacents à la lacune n'est pas représenté [74, 160]. La distribution de ces écarts hyperfins est discrète et ordonnée par famille. En effet, les atomes de  $^{13}\text{C}$  ne sont pas répartis de manière homogène autour du centre mais sont localisés sur les sites cristallins particuliers de la matrice de diamant. Deux  $^{13}\text{C}$  situés sur des sites équivalents, c'est-à-dire symétriques l'un de l'autre par rapport à l'un des trois plans de symétrie du système, vont occasionner la même structure hyperfine. Les familles A à H sont dénommées suivant la convention utilisée dans la référence [149]. Pour ces familles, correspondant à  $\mathcal{A}_C^{eh} > 2$  MHz, des calculs *ab initio* ont permis d'attribuer à chacun de ses couplages des

sites précis de la maille de diamant [74, 149, 161]. L'interaction de contact de Fermi n'est importante que pour ces familles de  $^{13}\text{C}$  car la densité de spin électronique est localisée sur le centre NV et ses premiers sites voisins [74]. L'interaction dipole-dipole est donc dominante pour les  $^{13}\text{C}$  associés aux écarts hyperfins plus faibles, nommés arbitrairement par les familles I à O. Il n'est actuellement pas possible d'associer ces familles à des sites particuliers du réseau car la méthode de calcul de l'interaction dipolaire dans les calculs *ab initio* ne permet pas d'obtenir une précision meilleure que 0,3 MHz [74].

Pour quelques centres NV, le taux de déphasage inhomogène  $\Gamma_2^*$  était suffisamment faible pour permettre la détection de séparations hyperfines inférieures à 300 kHz, rangées dans l'ensemble W de la Figure 2.10. Le nombre de couplages hyperfins mesurés est néanmoins insuffisant pour pouvoir distinguer des familles dans cet ensemble. Notons que deux spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  situés suffisamment loin du centre et placés sur deux sites non-équivalents mais adjacents vont globalement ressentir le même champ hyperfin. La distribution des écarts hyperfins s'apparente alors à un quasi-continuum de valeurs. Une étude plus précise de ces "faibles" couplages pourrait être effectuée sur des échantillons enrichis en  $^{12}\text{C}$ , pour lesquels les largeurs de raie inhomogènes atteignent quelques kHz [46, 49].

Cette étude permet de montrer que les centres NV interagissent fréquemment avec un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ , avec une intensité de couplage excédant leur taux de décohérence. La statistique des écarts hyperfins occasionnés par ces interactions met à jour différentes familles de couplages associés au même tenseur hyperfin. Cependant, une seule mesure de la séparation hyperfine provoquée par le couplage d'un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  avec le spin électronique d'un centre NV ne permet pas de remonter à toutes les composantes du tenseur hyperfin. Dans le prochain paragraphe, afin de séparer la contribution à l'écart hyperfin des deux composantes  $\mathcal{A}_{zz}$  et  $\mathcal{A}_{nd}$  du tenseur hyperfin, nous allons répéter ces mesures en se plaçant dans un régime de plus fort champ magnétique.

### Effets des composantes non-diagonales du tenseur hyperfin

Les mesures des écarts hyperfins précédemment détectés en faible champ magnétique sont maintenant reproduites en appliquant un champ magnétique d'amplitude  $B \simeq 510$  G, parallèlement à l'axe des centres NV. En régime de champ fort, l'écart hyperfin observé entre les transitions de spin électronique  $T_{13}$  et  $T_{24}$ , dont les fréquences sont données aux équations (2.18), s'exprime suivant la formule :

$$\mathcal{A}_C^{eh}(B) = \xi \sqrt{\mathcal{A}_{nd}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B)^2} + \gamma_n B, \quad (2.22)$$

où  $\xi$  est la signe de la composante  $\mathcal{A}_{zz}$  du tenseur hyperfin.

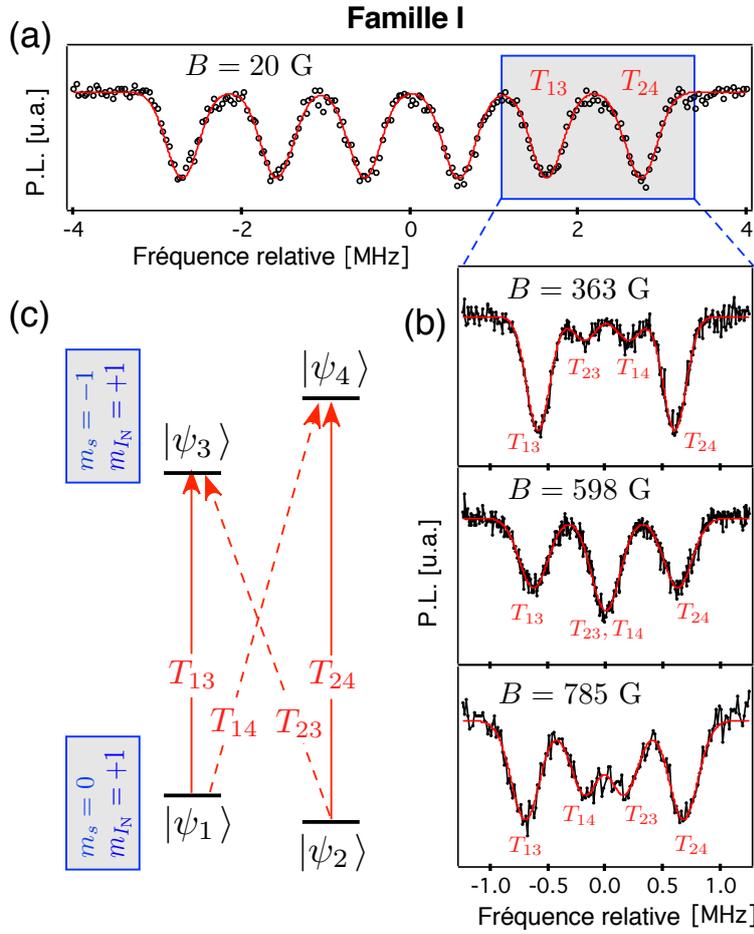
Le tableau 2.1 compare les moyennes des écarts hyperfins mesurés respectivement à 20 G et à 510 G. La détermination expérimentale de leur signe est expliquée dans la partie 3.1. Dans l'ensemble, les mesures obtenues ne sont pas assez précises pour déterminer

un écart notable entre les deux valeurs mesurées aux deux champs. Cependant, pour les familles E et I, il semblerait que l'écart hyperfin soit légèrement plus important en champ fort qu'en champ faible, suggérant une valeur importante de la composante non-diagonale  $\mathcal{A}_{nd}$  du tenseur hyperfin associé à ces familles. Nous avons étudié plus en détail le couplage d'un centre NV unique à un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  appartenant à la famille I.

**TABLE 2.1 :** Résumé des écarts hyperfins moyens  $\mathcal{A}_C^{eh}$  mesurés pour  $B \simeq 20$  G et pour  $B \simeq 510$  G. La mesure du signe de  $\mathcal{A}_C^{eh}$  est expliquée au §3.1. Le nombre de centres NV mesurés pour chaque famille est indiqué entre crochets. Le nombre entre parenthèses indique l'écart-type des différentes valeurs de séparations hyperfines mesurées.

| Famille<br>de $^{13}\text{C}$ | $\mathcal{A}_C^{eh}(@ 20 \text{ G})$<br>[MHz] | $\mathcal{A}_C^{eh}(@ 510 \text{ G})$<br>[MHz] |
|-------------------------------|---|--|
| A                             | 13.78 (9) [4]                                 | 13.69 (5) [3]                                  |
| B                             | 12.8 (1) [4]                                  | 12.73 (1) [3]                                  |
| C                             | -9.0 (1) [6]                                  | -8.9 (2) [4]                                   |
| D                             | -6.6 (1) [18]                                 | -6.55 (2) [6]                                  |
| E, F                          | 4.12 (8) [11]                                 | 4.21 (8) [3]                                   |
| G                             | 2.55 (6) [10]                                 | 2.54 (3) [4]                                   |
| H                             | 2.09 (8) [3]                                  | 2.15 (4) [3]                                   |
| I                             | 1.13 (2) [8]                                  | 1.20 (6) [2]                                   |
| J                             | -1.03 (3) [3]                                 | -0.99 (1) [2]                                  |
| K                             | 0.95 (2) [7]                                  | 0.92 (7) [3]                                   |
| L                             | 0.85 (1) [4]                                  | 0.86 (3) [3]                                   |
| M                             | -0.70 (3) [4]                                 | -0.69 (2) [3]                                  |
| N                             | 0.56 (3) [4]                                  | 0.52 (2) [2]                                   |
| O                             | 0.43 (2) [3]                                  | 0.40 (2) [3]                                   |

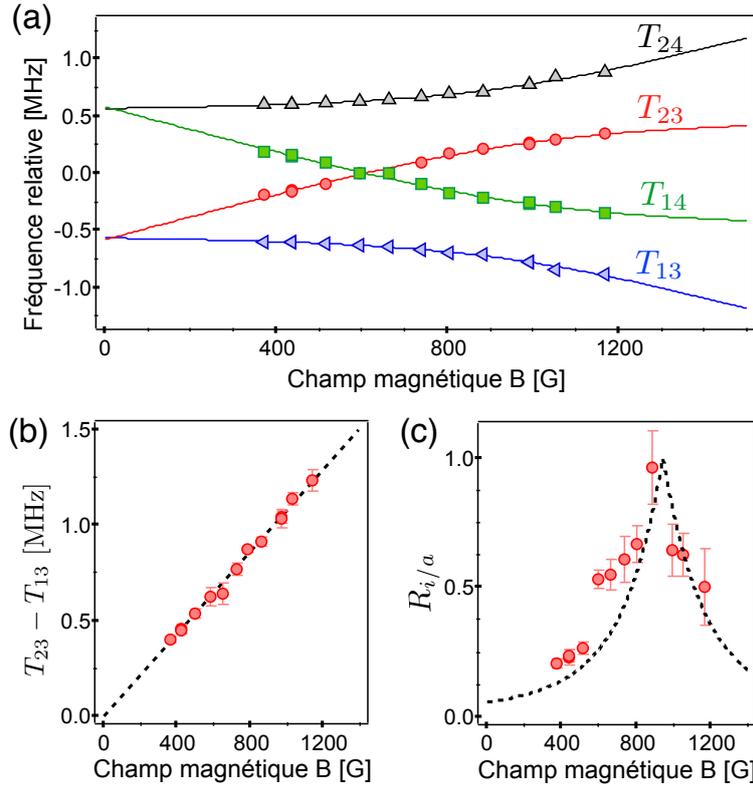
Comme vu précédemment au paragraphe 2.2.1, lorsque la composante non-diagonale  $\mathcal{A}_{nd}$  du tenseur hyperfin est du même ordre de grandeur que l'écart  $|\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B|$  entre les deux niveaux  $|\psi_3\rangle$  et  $|\psi_4\rangle$ , le spectre de résonance magnétique du centre NV se complexifie. En plus des raies associées aux six transitions normalement autorisées, six autres raies dites *interdites* par opposition apparaissent dans le spectre. Comme visible sur les Figures 2.11 (a) et (b), ce phénomène est observé sur les spectres de résonance magnétique enregistrés sur un centre NV couplé à un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  de la famille I. En champ magnétique faible, les transitions autorisées et interdites se chevauchent puisque  $T_{13} = T_{23}$  et  $T_{24} = T_{14}$  [cf. Eq. (2.17) et (2.18)]. Seulement deux transitions sont alors observées pour chaque état de projection de spin associé à l'azote. Cependant, lorsque le champ magnétique augmente, l'influence de la composante non-diagonale  $\mathcal{A}_{nd}$  du tenseur hyperfin augmente et les états  $|\psi_3\rangle$  et  $|\psi_4\rangle$  deviennent des superpositions des états  $|-1_e, \uparrow\rangle$  et  $|-1_e, \downarrow\rangle$  [cf. Eq. (2.13)]. Les raies interdites commencent alors à apparaître dans le spectre de résonance magnétique



**FIGURE 2.11 :** (a) Spectre typique de résonance magnétique enregistré en faible champ magnétique ( $B \simeq 20$  G), pour un centre NV couplé à un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  de la famille I ( $\mathcal{A}_C^h \simeq 1,13$  MHz). (b) Zoom sur les transitions associées à la projection du spin nucléaire de l'azote  $m_{J(N)} = +1$ . Quand le champ magnétique augmente, deux résonances associées aux transitions précédemment interdites apparaissent. (c) Structure des niveaux d'énergie pour les sous-états correspondants. Les flèches pleines et en pointillés indiquent respectivement les transitions *autorisées* et *interdites*.

du centre NV [Figures 2.11 (b) et (c)].

L'étude de la position des différentes raies de résonance avec le champ magnétique permet d'accéder à la mesure des composantes  $\mathcal{A}_{nd}$  et  $\mathcal{A}_{zz}$  du tenseur hyperfin associé à la famille I. L'évolution des fréquences relatives des transitions autorisées et interdites avec le champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe du centre NV est représentée sur la Figure 2.12. Les courbes sont ajustées en utilisant les équations (2.18) et (2.17). Elles permettent d'extraire les valeurs des constantes  $\mathcal{A}_{zz} = 1,02 \pm 0,02$  MHz et  $\mathcal{A}_{nd} = 0,51 \pm 0,02$  MHz, qui sont cohérentes avec la valeur de l'écart hyperfin mesuré en champ



**FIGURE 2.12 :** (a) Evolution relative des fréquences des transitions autorisées ( $T_{13}, T_{24}$ ) et interdites ( $T_{23}, T_{14}$ ) en fonction de l'amplitude du champ magnétique B. Les lignes pleines correspondent à un ajustement par les formules (2.12), en laissant les coefficients  $\mathcal{A}_{zz}$  et  $\mathcal{A}_{nd}$  comme paramètres libres. Les résultats donnent :  $\mathcal{A}_{zz} = 1,02 \pm 0,02$  MHz et  $\mathcal{A}_{nd} = 0,51 \pm 0,02$  MHz. (b) Evolution de la différence ( $T_{23} - T_{13}$ ) avec l'augmentation du champ magnétique B. La ligne pointillée est un ajustement linéaire permettant d'extraire le coefficient directeur de la droite, qui est égal à la valeur du rapport gyromagnétique du noyau de  $^{13}\text{C}$  :  $\gamma_n = 1,07 \pm 0,01$  kHz.G $^{-1}$ . (c) Rapport  $R_{i/a}$  des intensités des transitions interdites sur celles autorisées en fonction de l'amplitude du champ magnétique B. La courbe en pointillés correspond au tracé théorique  $R_{i/a} = \tan^2 \frac{\theta}{2}$ , où  $\theta$  est défini par l'équation (2.14) avec les constantes fixées à  $\mathcal{A}_{zz} = 1,02$  MHz et  $\mathcal{A}_{nd} = 0,51$  MHz.

faible :  $\mathcal{A}_C^{eh} = \sqrt{\mathcal{A}_{nd}^2 + \mathcal{A}_{zz}^2} \simeq 1,13$  MHz (cf. tableau 2.1).

Le rapport gyromagnétique  $\gamma_n$  associé au noyau de  $^{13}\text{C}$  peut également être mesuré en étudiant la position relative des raies de résonance. En effet, d'après les équations (2.12), la différence entre les fréquences de transitions autorisée et interdite ciblant le même état, par exemple  $|\psi_3\rangle$ , correspond exactement à l'écart Zeeman lié au spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$ , puisque  $T_{23} - T_{13} = \gamma_n B$ . Cette différence est donc proportionnelle à l'amplitude du champ magnétique, avec un coefficient de proportionnalité directement égal au rapport gyromagnétique du noyau de  $^{13}\text{C}$ , comme visible sur la Figure 2.12 (b). Le coefficient directeur de la droite, issu d'une régression linéaire, est  $\gamma_n = 1,07 \pm 0,01$  kHz.G $^{-1}$ , en bon

accord avec la valeur tabulée [158].

Nous pouvons également évaluer le rapport  $R_{i/a}$ , défini par l'équation (2.19), en mesurant l'amplitude relative des raies de résonance associées aux transitions *interdites* et *autorisées*. Ce rapport est tracé en fonction du champ magnétique sur la Figure 2.12 (c). Comme prédit par l'équation (2.14), il atteint l'unité quand  $\gamma_n \mathbf{B} = \mathcal{A}_{zz}$ , soit pour  $B \simeq 950$  G. Dans cette configuration de champ magnétique, les états propres du système sont, d'après les équations (2.13) :

$$|\psi_1\rangle = |0_e, \uparrow\rangle \quad (2.23a)$$

$$|\psi_2\rangle = |0_e, \downarrow\rangle \quad (2.23b)$$

$$|\psi_3\rangle = |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-1_e, \uparrow\rangle + e^{i\phi} |-1_e, \downarrow\rangle) \quad (2.23c)$$

$$|\psi_4\rangle = |-\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\phi} |-1_e, \uparrow\rangle + |-1_e, \downarrow\rangle) \quad (2.23d)$$

La courbe en pointillés indique le rapport théorique calculé d'après l'équation (2.19), en utilisant les valeurs mesurées précédemment :  $\mathcal{A}_{zz} = 1,02$  MHz et  $\mathcal{A}_{nd} = 0,51$  MHz. Un bon accord avec les résultats expérimentaux est obtenu.

Cette structure de niveaux de spin en  $\Lambda$ , provenant du fait que l'axe propre du tenseur hyperfin n'est pas parallèle à l'axe du centre NV, pourrait être utilisée pour mesurer les composantes du tenseur hyperfin, à partir des battements quantiques entre les transitions autorisées et interdites [163]. Un tel système pourrait également être utilisé pour réaliser des expériences de piégeage cohérent de populations et de transparence induite dans le domaine micro-onde.

L'étude des spectres de résonance magnétique de centres NV a permis de détecter des couplages hyperfins avec des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  disséminés dans la matrice de diamant. L'analyse statistique des écarts hyperfins a mis en évidence des familles de couplages hyperfins, associées à la localisation d'atomes de  $^{13}\text{C}$  sur des sites particuliers de la matrice de diamant par rapport au centre NV [149]. La limitation de cette technique spectroscopique de détection des  $^{13}\text{C}$  est la largeur inhomogène des raies de résonances, liée aux interactions avec les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  formant le bain du centre NV [108, 151, 156] (cf. chapitre 4). Des couplages hyperfins plus faibles, correspondant à des  $^{13}\text{C}$  plus éloignés du centre NV, pourraient être détectés en étudiant un échantillon de diamant enrichi en  $^{12}\text{C}$ , où les centres NV possèdent de plus longs temps de cohérence [46, 49].

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu qu'il était possible d'utiliser le spin électronique du centre NV pour détecter la présence de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  individuels localisés sur

des sites voisins de la matrice de diamant. Au vu des longs temps de cohérence des spins nucléaires [47, 49, 164], il serait intéressant de pouvoir utiliser ces spins de  $^{13}\text{C}$  comme bits quantiques additionnels couplés au centre NV. Une telle réalisation implique cependant de pouvoir préparer ces spins nucléaires dans un état bien défini [6]. La présentation de différentes méthodes d'initialisation des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  est l'objet du prochain chapitre.



# Initialisation de spins nucléaires individuels

## Sommaire

---

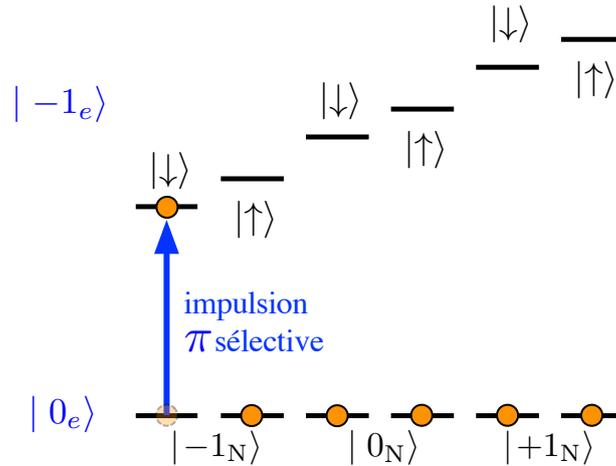
|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>3.1</b> | <b>Polarisation à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité</b>             | <b>73</b>  |
| 3.1.1      | Modélisation du processus de polarisation   | 73         |
| 3.1.2      | Mesures de l'efficacité de polarisation de $^{13}\text{C}$ individuels            | 81         |
| <b>3.2</b> | <b>Mesure projective via la détection du niveau de fluorescence du centre NV</b>  | <b>86</b>  |
| 3.2.1      | Principe de la mesure : porte logique C-not                                       | 88         |
| 3.2.2      | Sauts quantiques d'un spin nucléaire de $^{13}\text{C}$ individuel                | 90         |
| 3.2.3      | Fidélités de lecture et d'initialisation  | 93         |
| 3.2.4      | Origine du phénomène de relaxation de l'état de spin nucléaire de $^{13}\text{C}$ | 98         |
| 3.2.5      | Initialisation de deux spins nucléaires   | 104        |
| <b>3.3</b> | <b>Mesure projective via la détection de spectres de résonance magnétique</b>     | <b>109</b> |
| 3.3.1      | Séquence de mesure expérimentale  | 109        |
| 3.3.2      | Sauts quantiques <i>dans le spectre</i>   | 110        |
| 3.3.3      | Post-sélection des spectres   | 112        |
| 3.3.4      | Différents régimes de corrélations de mesure                                      | 114        |

---

## Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent que le spin électronique du centre NV pouvait être utilisé pour détecter des couplages hyperfins avec des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  individuels placés sur des sites voisins de la matrice de diamant. En utilisant le centre NV comme bit auxiliaire de lecture, l'interaction hyperfine peut également être mise à profit pour lire et manipuler de manière cohérente l'état des spins nucléaires au moyen d'impulsions radio-fréquences afin de réaliser des registres quantiques [47, 48]. Néanmoins, les spins nucléaires ne peuvent être utilisés comme bits quantiques efficaces que s'il est possible de les préparer dans un état bien déterminé [6].

La condition d'initialisation est en effet l'un des critères à remplir pour utiliser un système à deux niveaux comme bit quantique [6]. Pour illustrer ceci, considérons un centre NV couplé de manière cohérente à son noyau d'azote 14 et à un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ . En allumant le laser, le spin électronique du centre NV est initialisé dans l'état  $|0_e\rangle$ . Cependant, ce



**FIGURE 3.1 :** Schéma illustrant la nécessité de remplir le critère d’initialisation de l’état des spins nucléaires pour pouvoir les utiliser comme bits quantiques.

Le pompage optique ne polarise pas les spins nucléaires : les populations sont équitablement réparties sur les six états de projection de spin nucléaire. Prenons l’exemple d’une opération consistant en une simple impulsion  $\pi$  sélective sur une des transitions hyperfines, comme proposé sur la Figure 3.1. Il apparaît de manière immédiate que la probabilité de succès de cette opération est égale à l’inverse du nombre d’états de spins nucléaires possibles, soit  $1/6$  dans le cas présent. Cette probabilité diminue rapidement avec l’augmentation du nombre de spins nucléaires du système, d’où l’impératif de résoudre le problème d’initialisation de l’état des spins nucléaires pour pouvoir les utiliser comme bits quantiques.

Ce chapitre s’intéresse aux méthodes d’initialisation des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ .

Dans ce but, nous exploiterons dans une première partie un mélange adéquat des états de spins électronique et nucléaire aux alentours du croisement de niveaux dans l’état excité des centres NV, qui permet de polariser efficacement les spins nucléaires par pompage optique (§3.1). Ce mécanisme de polarisation dynamique sous excitation optique sera dans un premier temps modélisé. Puis, son efficacité sera mesurée pour les différentes familles de couplages hyperfins de  $^{13}\text{C}$  isolées au chapitre précédent (cf. §2.2.2).

Le reste du chapitre sera consacré à la réalisation d’une mesure projective sur l’état des spins nucléaires, basée sur l’utilisation du spin électronique du centre NV comme bit quantique auxiliaire de lecture. Nous analyserons d’abord une méthode de mesure projective permettant de corrélérer l’état de spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  au niveau de photoluminescence du centre NV (§3.2). Nous verrons dans un premier temps que l’implémentation d’une porte logique *C-Not*, entre le spin nucléaire et le spin électronique du centre NV, permet d’observer en temps réel les sauts quantiques d’un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  individuel de la matrice de diamant. Puis, nous calculerons les fidélités d’initialisation et de lecture asso-

ciées à cette mesure et analyserons l'origine de leurs limitations. Enfin, nous verrons que cette mesure peut être mise à profit pour initialiser simultanément deux spins nucléaires.

La dernière partie de ce chapitre sera dédiée à la réalisation d'une mesure projective en utilisant le centre NV comme magnétomètre pour sonder le champ hyperfin émis par un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  unique (§3.3). Cette technique permet d'observer, dans le spectre de résonance magnétique du centre NV, des sauts quantiques provenant du basculement d'un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ . Puis, nous verrons que cette observation permet d'initialiser ce spin nucléaire par post-sélection des spectres de résonance magnétique selon le signe du champ hyperfin mesuré. Nous examinerons enfin les différents régimes de corrélations présents dans le signal de mesure du champ hyperfin détecté par le centre NV.

### 3.1 Polarisation à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité

La dynamique de spin sous excitation optique conduit à une polarisation du spin électronique du centre NV dans l'état  $|0_e\rangle$  [165] (cf. §1.1.2). Puisque les transitions vers l'état métastable ne sont pas sensibles à la projection de l'état des spins nucléaires, ceux-ci ne sont pas *a priori* affectés par cette dynamique. Cependant, la présence d'une interaction mélangeant les états de spins électronique et nucléaire peut permettre une polarisation des spins nucléaires, par l'intermédiaire du pompage optique du spin électronique du centre NV. Le couplage hyperfin perpendiculaire, exalté lors d'un croisement de niveaux de spin électronique dans l'état excité du centre NV, peut produire ce mélange et permettre la polarisation des spins nucléaires sous excitation optique [159, 166].

Dans cette section, nous allons étudier le mécanisme de polarisation des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  au croisement de niveaux dans l'état excité du centre NV. La première partie sera consacrée à la modélisation de ce processus de polarisation (§3.1.1). Puis, dans un deuxième temps, ce mécanisme sera testé sur les différentes familles de  $^{13}\text{C}$  isolées au chapitre précédent (§3.1.2).

#### 3.1.1 Modélisation du processus de polarisation

Le système considéré sera constitué d'un centre NV couplé par interaction hyperfine avec un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ . Afin de ne pas alourdir les équations, nous omettrons le spin nucléaire lié au noyau d'azote, qui n'influe pas la dynamique de polarisation du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  par pompage optique.

#### Hamiltonien du système

Pour commencer, nous considérons seulement le spin électronique du centre NV *dans l'état excité*. Comme indiqué au paragraphe 1.1.2 du chapitre 1, l'interaction spin-orbite est

### 3. Initialisation de spins nucléaires individuels

moyennée à température ambiante dans l'état excité, par un processus de type Jahn-Teller dynamique lié au couplage avec les phonons de la matrice de diamant [77, 78]. La structure de spin dans l'état excité du centre NV est ainsi analogue à celle de l'état fondamental [cf. Eq. (2.2)]. En négligeant les contraintes dans la matrice de diamant ( $E \sim 0$ ) et en considérant un champ magnétique statique aligné parallèlement à l'axe du centre NV, noté suivant la direction  $z$ , l'hamiltonien du système dans l'état excité s'écrit ainsi [cf. Eq. (2.2)] :

$$\hat{\mathcal{H}}_e^{ex} = D^{ex} \hat{S}_z^2 + \gamma_e B \hat{S}_z, \quad (3.1)$$

où  $D^{ex} \simeq 1,43$  GHz [70, 72, 167] est la constante d'interaction spin-spin dans l'état excité, et  $\gamma_e \simeq 2,80$  MHz.G<sup>-1</sup> est le rapport gyromagnétique du spin électronique du centre NV. Notons que le rapport gyromagnétique est identique dans les états fondamental et excité, puisque le moment cinétique orbital n'intervient pas au premier ordre dans la dynamique du système. Comme schématisé sur le diagramme de la Figure 3.2, les états de spin électronique  $|0_e\rangle^{ex}$  et  $|-1_e\rangle^{ex}$  se croisent donc pour un champ magnétique  $B = D^{ex}/\gamma_e \simeq 510$  G, appliqué parallèlement à l'axe du centre NV. Nous allons voir comment ce croisement de niveaux dans l'état excité permet d'obtenir une polarisation efficace des spins nucléaires en interaction avec le centre NV par pompage optique.

Nous ajoutons maintenant les termes liés à l'interaction avec un spin nucléaire de <sup>13</sup>C ( $I_C = 1/2$ ), représenté par l'opérateur  $\hat{\mathbf{I}}$ . L'hamiltonien du système couplé s'écrit alors :

$$\hat{\mathcal{H}}^{ex} = \hat{\mathcal{H}}_e^{ex} + \gamma_n B \hat{I}_z + \hat{\mathbf{S}} \cdot \underline{\underline{\mathcal{A}}}^{ex} \cdot \hat{\mathbf{I}}, \quad (3.2)$$

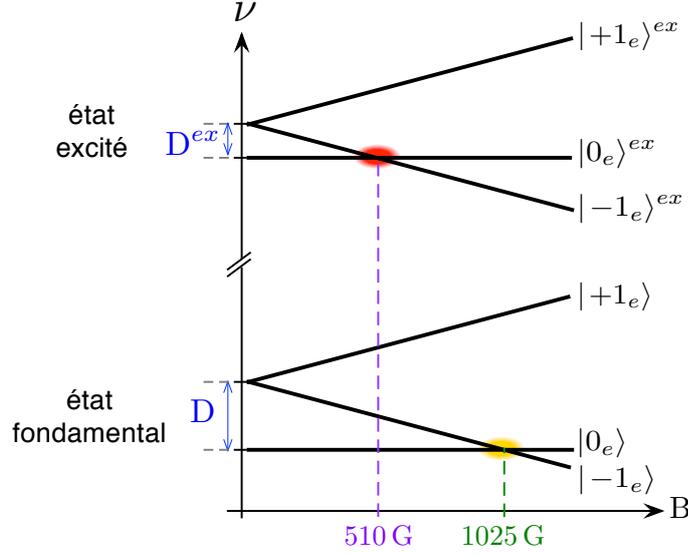
où  $\hat{\mathcal{H}}_e^{ex}$  est donné par l'équation (3.1),  $\gamma_n$  est le rapport gyromagnétique du spin nucléaire du <sup>13</sup>C, et  $\underline{\underline{\mathcal{A}}}^{ex}$  est le tenseur hyperfin de l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire dans l'état excité. Par souci de simplification, nous supposons dans un premier temps que les composantes non diagonales du tenseur hyperfin dans l'état excité sont nulles, soit  $\mathcal{A}_{nd}^{ex} = 0$ . Ainsi, ce tenseur peut être représenté par la matrice :

$$(\underline{\underline{\mathcal{A}}}^{ex}) = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_{xx}^{ex} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{A}_{yy}^{ex} & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{A}_{zz}^{ex} \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

où  $\{x, y, z\}$  défini toujours un trièdre lié au centre NV. L'hamiltonien du système total se développe alors sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}^{ex} = D^{ex} \hat{S}_z^2 + \gamma_e B \hat{S}_z + \gamma_n B \hat{I}_z + \frac{\mathcal{A}_{\perp}^{ex}}{2} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) + \mathcal{A}_{zz}^{ex} \hat{S}_z \hat{I}_z, \quad (3.4)$$

avec  $\mathcal{A}_{\perp}^{ex} = (\mathcal{A}_{xx}^{ex} + \mathcal{A}_{yy}^{ex})/2$ . Par rapport aux hamiltoniens développés dans le chapitre précédent [cf. Eq. (2.5)], nous n'avons pas ici réalisé l'approximation séculaire qui consiste à négliger les termes proportionnels aux opérateurs  $\hat{S}_+$  et  $\hat{S}_-$ . Cette approximation n'est



**FIGURE 3.2 :** Evolution des fréquences propres des hamiltoniens associés au spin électronique du centre NV dans l'état fondamental [cf. Eq. (2.2)] et dans l'état excité [cf. Eq. (3.1)], avec l'augmentation du champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe du centre NV. Les états correspondent à la projection du spin électronique sur l'axe du défaut cristallin  $|m_s = 0, \pm 1\rangle$ . Le diagramme fait apparaître un croisement de niveaux entre les états  $|0_e\rangle^{ex}$  et  $|-1_e\rangle^{ex}$  d'une part, et les états  $|0_e\rangle$  et  $|-1_e\rangle$  d'autre part, respectivement pour  $B \simeq 510$  G et pour  $B \simeq 1025$  G.

plus valable proche des croisements de niveaux puisque la composante perpendiculaire du tenseur hyperfin mélange les états de spin électronique de manière significative.

Nous allons réduire notre étude aux multiplets de spin électronique  $|0_e\rangle^{ex}$  et  $|-1_e\rangle^{ex}$ . En effet, le couplage avec le multiplet de spin électronique  $|+1_e\rangle^{ex}$  peut être négligé du fait de son éloignement en fréquence aux alentours du croisement de niveaux dans l'état excité [cf. Figure 3.2]. Dans la base  $\{|0_e, \uparrow\rangle^{ex}, |0_e, \downarrow\rangle^{ex}, |-1_e, \uparrow\rangle^{ex}, |-1_e, \downarrow\rangle^{ex}\}$ , l'hamiltonien du système est alors représenté par la matrice :

$$(\hat{\mathcal{H}}_{red}^{ex}) = \begin{pmatrix} \frac{\gamma_n B}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\gamma_n B}{2} & \frac{\mathcal{A}_{\perp}^{ex}}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{\mathcal{A}_{\perp}^{ex}}{\sqrt{2}} & D^{ex} - \gamma_e B + \frac{\gamma_n B}{2} - \frac{\mathcal{A}_{zz}^{ex}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D^{ex} - \gamma_e B - \frac{\gamma_n B}{2} + \frac{\mathcal{A}_{zz}^{ex}}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

### Phénomène d'anti-croisement de niveaux

La composante perpendiculaire du tenseur hyperfin couple ainsi les états de spin  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex}$  et  $|-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$ , avec une intensité de couplage égale à  $\mathcal{A}_{\perp}^{ex}/\sqrt{2}$ . Les états  $|0_e, \uparrow\rangle$

### 3. Initialisation de spins nucléaires individuels

et  $|-1_e, \downarrow\rangle$  ne sont quant à eux pas affectés par cette interaction. En diagonalisant la matrice réduite associée aux deux états couplés  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex}$  et  $|-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$ , les deux fréquences propres du système sont données par les formules :

$$\nu_+ = \frac{\nu_{0,\downarrow} + \nu_{-1,\uparrow}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_{0,\downarrow} - \nu_{-1,\uparrow})^2 + 2\mathcal{A}_\perp^{ex2}} \quad (3.6a)$$

$$\nu_- = \frac{\nu_{0,\downarrow} + \nu_{-1,\uparrow}}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_{0,\downarrow} - \nu_{-1,\uparrow})^2 + 2\mathcal{A}_\perp^{ex2}}, \quad (3.6b)$$

où  $\nu_{0,\downarrow}$  et  $\nu_{-1,\uparrow}$  sont respectivement les fréquences propres associées aux états non-pertubés  $|0_e, \downarrow\rangle$  et  $|-1_e, \uparrow\rangle$ , données par les formules :

$$\nu_{0,\downarrow} = -\frac{\gamma_n B}{2} \quad (3.7a)$$

$$\nu_{-1,\uparrow} = D^{ex} - \gamma_e B + \frac{\gamma_n B}{2} - \frac{\mathcal{A}_{zz}^{ex}}{2}. \quad (3.7b)$$

Les états propres du sous-système sont :

$$|+\rangle^{ex} = \cos\left(\frac{\theta'}{2}\right) |0_e, \downarrow\rangle^{ex} + \sin\left(\frac{\theta'}{2}\right) |-1_e, \uparrow\rangle^{ex} \quad (3.8a)$$

$$|-\rangle^{ex} = -\sin\left(\frac{\theta'}{2}\right) |0_e, \downarrow\rangle^{ex} + \cos\left(\frac{\theta'}{2}\right) |-1_e, \uparrow\rangle^{ex}, \quad (3.8b)$$

avec

$$\tan(\theta') = \frac{\sqrt{2}\mathcal{A}_\perp^{ex}}{|\nu_{0,\downarrow} - \nu_{-1,\uparrow}|}. \quad (3.9)$$

La Figure 3.3 montre l'évolution des fréquences propres du système en fonction de l'amplitude du champ magnétique autour du croisement de niveaux dans l'état excité. Loin du croisement de niveaux, en d'autres termes quand  $|\nu_{0,\downarrow} - \nu_{-1,\uparrow}| \gg \mathcal{A}_\perp^{ex}$  ( $\theta' \sim 0$ ), les états propres du système correspondent aux états non couplés :  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex}$  et  $|-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$ . Par contre, lorsque  $\nu_{0,\downarrow} \sim \nu_{-1,\uparrow}$ , le couplage est maximal ( $\theta' \sim \pi/2$ ) et les états propres du système correspondent alors à une superposition linéaire maximale des états non-perturbés :

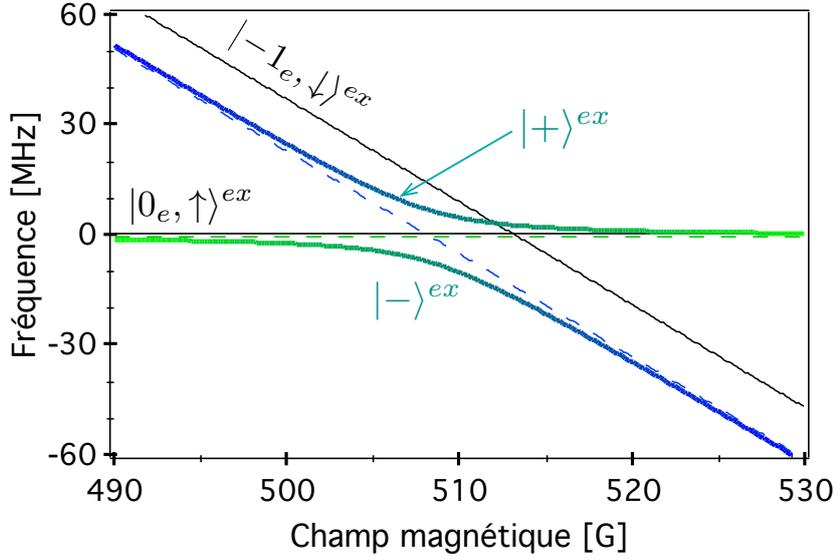
$$|+\rangle^{ex} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0_e, \downarrow\rangle^{ex} + |-1_e, \uparrow\rangle^{ex}) \quad (3.10a)$$

$$|-\rangle^{ex} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|0_e, \downarrow\rangle^{ex} + |-1_e, \uparrow\rangle^{ex}). \quad (3.10b)$$

La différence entre les deux fréquences propres du système est alors égale à  $\sqrt{2}\mathcal{A}_\perp^{ex}$ .

### Discussion qualitative

Le mélange d'états de spins à cet anti-croisement de niveaux peut conduire à polariser le spin nucléaire par pompage optique, parce qu'il agit simultanément avec le mécanisme de polarisation du spin électronique. Tâchons premièrement d'expliquer ce phénomène de



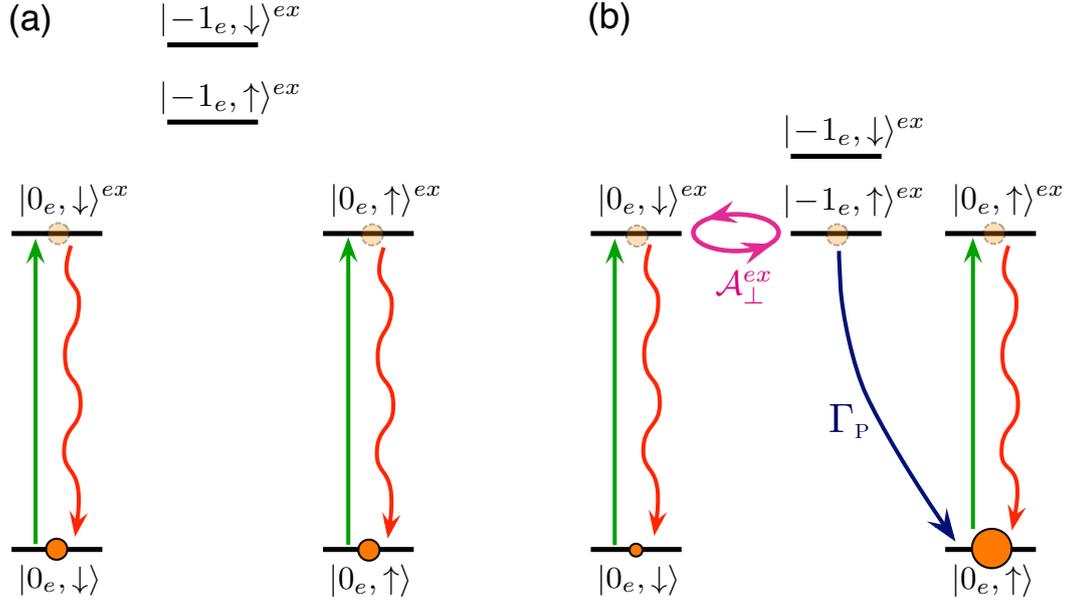
**FIGURE 3.3** : Evolution des fréquences propres du système aux alentours du croisement de niveaux dans l'état excité [cf. Figure 3.2]. La composante perpendiculaire  $\mathcal{A}_{\perp}^{ex}$  du tenseur hyperfin mélange les deux états de spin  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex}$  et  $|-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$ , conduisant à un phénomène d'anti-croisement de niveaux pour les deux états propres du système  $|+\rangle^{ex}$  et  $|-\rangle^{ex}$ . Les courbes ont été tracées en utilisant les équations (3.6), avec  $\mathcal{A}_{\perp}^{ex} = 15$  MHz et  $\mathcal{A}_{zz}^{ex} = 10$  MHz. Les deux états  $|0_e, \uparrow\rangle^{ex}$  et  $|-1_e, \downarrow\rangle^{ex}$  ne sont pas affectés par l'interaction hyperfine perpendiculaire  $\mathcal{A}_{\perp}^{ex}$ .

manière qualitative, en analysant la dynamique de l'état de spin nucléaire lors des cycles de fluorescence du centre NV.

Nous avons vu que le pompage optique permet de polariser le spin électronique du centre NV dans l'état  $|0_e\rangle$ , par le biais de transitions non-radiatives vers un état singulet métastable (cf. §1.1.2). Comme schématisé sur la Figure 3.4, nous nous intéressons donc uniquement aux transitions optiques au départ des états  $|0_e, \uparrow\rangle$  et  $|0_e, \downarrow\rangle$  du niveau fondamental. Nous considérons ainsi que le spin électronique est polarisé dans l'état  $|0_e\rangle$ . Le spin nucléaire se trouve quant à lui dans un mélange statistique 50/50 entre les deux états  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$ .

Lorsque le système est loin du croisement de niveaux dans l'état excité, les transitions optiques conservent parfaitement la projection de l'état de spin nucléaire, puisqu'aucun mélange d'états de spin n'intervient dans l'état excité. Le spin nucléaire ne peut pas être polarisé et le système reste dans un mélange statistique 50/50 des deux états  $|0_e, \uparrow\rangle$  et  $|0_e, \downarrow\rangle$ , comme symbolisé sur la Figure 3.4 (a).

Cette situation est modifiée de façon drastique proche du croisement de niveaux, lorsque qu'un champ magnétique d'amplitude  $B \sim 510$  G est appliqué suivant l'axe de



**FIGURE 3.4 :** Schéma représentant qualitativement le phénomène de polarisation du spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$ , à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité. (a) En champ magnétique faible, le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  ne peut pas être polarisé par pompage optique car les transitions optiques entre l'état excité et l'état fondamental conservent la projection de l'état de spin nucléaire. (b) Proche du croisement de niveaux dans l'état excité, les états excités  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex}$  et  $|-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$  sont couplés par la composante hyperfine perpendiculaire  $\mathcal{A}_\perp^{ex}$ , permettant un transfert de populations entre ces deux états. En entraînant les populations du système dans l'état fondamental  $|0_e, \uparrow\rangle$ , le processus de pompage optique du spin électronique du centre NV allié au mélange des états de spin dans le niveau excité, permet de polariser efficacement à la fois le spin électronique et le spin nucléaire du système.

quantification du centre NV [Figure 3.4 (b)]. En effet, lorsque le système est porté par pompage optique dans l'état excité  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex}$ , un retournement conjoint du spin électronique et du spin nucléaire,  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex} \rightarrow |-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$ , peut être engendré par la composante perpendiculaire  $\mathcal{A}_\perp^{ex}$  du tenseur hyperfin. Ce retournement de spin nucléaire peut alors être transféré vers l'état fondamental par le processus de polarisation de l'état de spin électronique. La transition optique au départ de l'état  $|0_e, \uparrow\rangle$  conserve quant à elle toujours la projection de spin nucléaire. Ainsi, comme indiqué sur la Figure 3.4 (b), le mélange des états excités de spins électronique et nucléaire sous l'effet de la composante hyperfine perpendiculaire, permet de polariser efficacement le système dans l'état fondamental  $|0_e, \uparrow\rangle$  au bout de quelques cycles optiques.

Ce processus de polarisation du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  par pompage optique est analysé de manière plus quantitative au prochain paragraphe.

### Probabilité de basculement du spin nucléaire par cycle optique

Supposons qu'initialement le système soit dans l'état fondamental  $|0_e, \downarrow\rangle$ . Sous l'action d'une transition dipolaire électrique conservant la projection du spin (cf. §1.1.2), le système bascule à  $t = 0$  dans l'état excité  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex}$ . En décomposant cet état sur la base des états propres du système décrits par les équations (3.8), le système se trouve à  $t=0$  dans l'état :

$$|\psi(0)\rangle = |0_e, \downarrow\rangle^{ex} = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |+\rangle^{ex} - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |-\rangle^{ex}. \quad (3.11)$$

Sous l'action du couplage hyperfin perpendiculaire  $\mathcal{A}_\perp^{ex}$ , l'état du système oscille ainsi entre les deux états propres  $|+\rangle^{ex}$  et  $|-\rangle^{ex}$ . Au bout d'un temps  $t$ , l'état du système est décrit par le vecteur d'état :

$$|\psi(t)\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i2\pi\nu_+t} |+\rangle^{ex} - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i2\pi\nu_-t} |-\rangle^{ex}. \quad (3.12)$$

La probabilité que le système se trouve à  $t$  dans l'état  $|-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$  est donc égale à :

$$\begin{aligned} |\langle -1_e, \uparrow |^{ex} \psi(t)\rangle|^2 &= \left| \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) [e^{-i2\pi\nu_+t} - e^{-i2\pi\nu_-t}] \right|^2 \\ &= \sin^2(\theta) \sin^2[(\pi(\nu_+ - \nu_-)t)]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

En utilisant les équations (3.6) et (3.9), la probabilité de basculement de l'état  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex}$  vers l'état  $|-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$  pendant un temps  $t$  est ainsi donnée par la formule

$$|\langle -1_e, \uparrow |^{ex} \psi(t)\rangle|^2 = \frac{2(\mathcal{A}_\perp^{ex})^2}{(\nu_{0,\downarrow} - \nu_{-1,\uparrow})^2 + 2(\mathcal{A}_\perp^{ex})^2} \sin^2\left(\pi\sqrt{(\nu_{0,\downarrow} - \nu_{-1,\uparrow})^2 + 2(\mathcal{A}_\perp^{ex})^2}t\right), \quad (3.14)$$

où les composantes  $\nu_{0,\downarrow}$  et  $\nu_{-1,\uparrow}$  réfèrent respectivement aux fréquences propres des états  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex}$  et  $|-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$  en l'absence de couplage hyperfin perpendiculaire [cf. Eq. (3.7)]. On retrouve la formule habituelle de l'oscillation de Rabi dans un système à deux niveaux couplés.

Pour connaître la probabilité moyenne que les spins basculent lors d'un passage dans l'état excité, il faut tenir compte du temps passé par le système dans l'état excité. En première approximation, la probabilité de désexcitation suit une loi exponentielle simple ayant pour temps caractéristique  $\tau \simeq 10 \text{ ns}$ <sup>1</sup> [79, 80]. La probabilité de changement d'état de spin nucléaire par passage dans l'état excité s'exprime donc sous la forme :

$$\mathcal{P}_{basc}^{ex} = \int_0^{+\infty} |\langle -1_e, \uparrow |^{ex} \psi(t)\rangle|^2 \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt. \quad (3.15)$$

En développant l'intégrale, cette probabilité s'exprime sous la forme :

$$\mathcal{P}_{basc}^{ex} = \frac{1}{2} \frac{2(\mathcal{A}_\perp^{ex})^2}{(\nu_{0,\downarrow} - \nu_{-1,\uparrow})^2 + 2(\mathcal{A}_\perp^{ex})^2} \left( 1 - \frac{1}{1 + \pi^2\tau^2((\nu_{0,\downarrow} - \nu_{-1,\uparrow})^2 + 2(\mathcal{A}_\perp^{ex})^2)} \right). \quad (3.16)$$

1. En réalité, les durées de vie des deux états sont légèrement différentes :  $\tau_{|0_e\rangle} \simeq 13 \text{ ns}$  et  $\tau_{|-1_e\rangle} \simeq 8 \text{ ns}$  [79, 80].

### 3. Initialisation de spins nucléaires individuels

Cette probabilité est nulle loin du croisement de niveaux, quand  $|\nu_{0,\downarrow} - \nu_{-1,\uparrow}| \gg |\mathcal{A}_{\perp}^{ex}|$ . Par contre, elle est maximale pour  $\nu_{0,\downarrow} = \nu_{-1,\uparrow}$ , autrement dit, quand le couplage entre les deux états,  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex}$  et  $|-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$ , est maximal, et vaut alors :

$$\max(\mathcal{P}_{basc}^{ex}) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{1 + 2\pi^2\tau^2(\mathcal{A}_{\perp}^{ex})^2} \right) \quad (3.17)$$

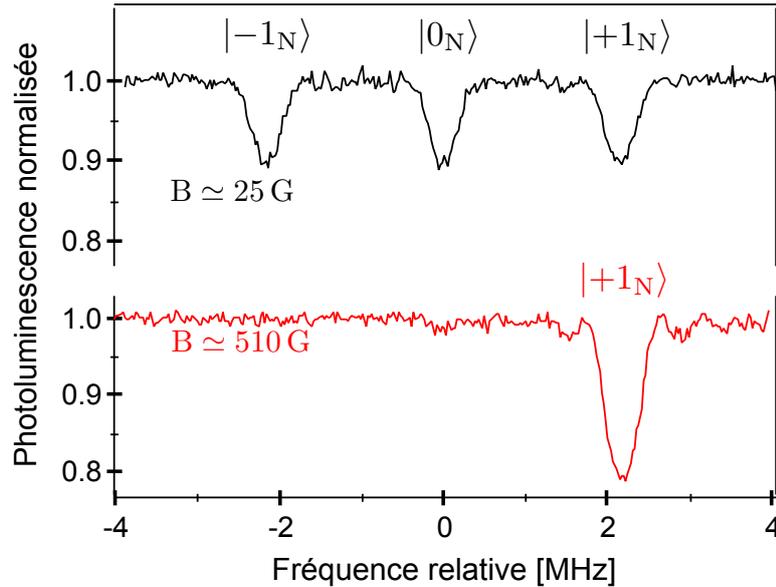
Suivant l'intensité relative du couplage hyperfin  $\mathcal{A}_{\perp}^{ex}$  et du taux de désexcitation radiative  $1/\tau$ , cette probabilité moyenne peut varier entre deux valeurs extrêmes :

- faible couplage hyperfin perpendiculaire :  $|\mathcal{A}_{\perp}^{ex}| \ll 1/\tau$ . Dans ce cas-là, le système n'a pas le temps d'évoluer lors du passage par l'état excité. La probabilité maximale de basculement du spin à chaque passage dans l'état excité tend alors vers zéro :  $\max(\mathcal{P}_{basc}^{ex}) \rightarrow 0$ , et le taux effectif de polarisation du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  via ce mécanisme est insuffisant pour contrecarrer son taux de relaxation intrinsèque sous pompage optique. Ce mécanisme de relaxation intrinsèque du spin nucléaire sera analysé au paragraphe 3.2.4.
- fort couplage hyperfin perpendiculaire :  $|\mathcal{A}_{\perp}^{ex}| \sim 1/\tau$ . La fréquence de précession est du même ordre de grandeur que le taux de désexcitation  $1/\tau$  et  $\max(\mathcal{P}_{basc}^{ex}) \sim 1/2$ . Dans ce cas, seuls quelques cycles d'excitation optique suffisent pour polariser efficacement le spin nucléaire dans l'état  $|\uparrow\rangle$ .

La modélisation du mécanisme de polarisation du spin nucléaire via le phénomène d'anti-croisement dans l'état excité du système, a été établie en considérant un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  possédant la même symétrie que le centre NV. En d'autres termes, le tenseur associé à l'interaction entre ce spin nucléaire et le spin électronique du centre NV a été supposé diagonal (cf. Eq. 3.3). Notons que le spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  intrinsèque au centre NV possède effectivement un tel tenseur hyperfin [160, 161]. Un formalisme semblable à celui développé précédemment peut donc être utilisé pour analyser le processus de polarisation du spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$  aux alentours du croisement de niveaux dans l'état excité du centre NV. L'unique différence est qu'il faut alors considérer un état triplet de spin nucléaire ( $I_N = 1$ ).

La Figure 3.5 montre pour illustration deux spectres de résonance magnétique d'un centre NV unique enregistré en champ faible et en appliquant un champ magnétique d'amplitude  $B \simeq 510$  G parallèlement à l'axe du centre NV. Ce centre n'est couplé qu'au spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$ . Loin du croisement de niveaux dans l'état excité [Figure 3.5 (a)], trois raies de résonance de même amplitude sont observées dans le spectre car la population du système est équitablement répartie sur les trois états de projection du spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$ . Au contraire, aux alentours du croisement de niveaux, une seule résonance est visible car le spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  du centre NV est polarisé par pompage optique dans l'état  $|+1_N\rangle$ . Ce processus de polarisation est très efficace pour ce spin nucléaire car son

interaction hyperfine avec le spin électronique du centre NV est très importante dans l'état excité. En effet, alors que la densité de spin électronique du centre NV est localisée sur les trois premiers atomes de carbone adjacents à la lacune dans l'état fondamental, elle est localisée sur le noyau d'azote dans l'état excité [74, 161]. Ceci conduit à une forte exaltation de l'interaction hyperfine de contact dans l'état excité, aboutissant à une composante hyperfine perpendiculaire de l'ordre de  $\mathcal{A}_{\perp, N}^{ex} \simeq 40$  MHz [168].



**FIGURE 3.5 :** Spectres de résonance magnétique enregistrés sur un centre NV unique en champ magnétique faible (courbe noire supérieure) et à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité, pour  $B \simeq 510$  G (courbe rouge inférieure), mettant en évidence la polarisation du spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  dans cette configuration de champ magnétique.

Dans le prochain paragraphe, nous allons tester cette technique de polarisation sur les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  isolés au chapitre précédent (cf. §2.2.2).

### 3.1.2 Mesures de l'efficacité de polarisation de $^{13}\text{C}$ individuels

Au chapitre précédent, différentes familles de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  ont été identifiées, selon la valeur de leur écart hyperfin occasionné dans le spectre de résonance magnétique de spin des centres NV. Afin de savoir si le processus de polarisation détaillé précédemment fonctionne pour ces spins nucléaires, les spectres de résonance magnétique ont été enregistrés à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité. Cette configuration est atteinte en appliquant un champ magnétique statique, d'amplitude d'environ  $B \simeq 510$  G, parallèlement à l'axe cristallin lacune-azote des centres NV. La procédure d'alignement du champ magnétique sur l'axe cristallin lacune-azote du centre NV, au croisement de niveaux dans l'état excité, est détaillée dans l'annexe A.2.3.

### Détermination du signe de l'interaction hyperfine

Toutes les mesures décrites par la suite ont été réalisées à l'aide de la technique de résonance magnétique impulsionnelle décrite au chapitre 2 (§2.1). Des exemples typiques sont présentés sur les Figures 3.6 (b)-(e). Pour comparaison, les spectres des mêmes centres NV enregistrés en champ faible,  $B \simeq 20$  G sont affichés dans la partie supérieure des graphiques. Puisque la polarisation du spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  est très efficace à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité (cf. §3.1.1), les spectres enregistrés à  $B \simeq 510$  G ne présentent plus que deux raies de résonance. Comme visible respectivement sur les Figures 3.6 (b), (c), et (e), les familles de  $^{13}\text{C}$  notées D, H et K, affichent une bonne efficacité de polarisation.

Il est intéressant de remarquer que les familles H et K affichent une polarisation dans la raie de plus basse énergie, tandis que la famille D présente une polarisation dans la raie de plus haute énergie. Ce comportement différent s'explique par le signe de la composante longitudinale  $\mathcal{A}_{zz}$  du tenseur hyperfin dans l'état fondamental. En effet, nous avons vu précédemment que le processus de polarisation s'effectuait vers l'état  $|\uparrow\rangle$  du spin nucléaire (cf. §3.1). La transition correspondant à cet état est celle de plus basse fréquence si la composante  $\mathcal{A}_{zz}$  est positive (familles H et K), et celle de plus haute fréquence si la composante  $\mathcal{A}_{zz}$  est négative (famille D). L'enregistrement des spectres de résonance magnétique au croisement de niveaux permet ainsi de déterminer le signe de l'interaction hyperfine pour les différentes familles de  $^{13}\text{C}$  identifiées au chapitre précédent (cf. §2.2.2).

Contrairement au spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  [cf. Figure 3.5], les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  ne présentent pas une polarisation parfaite, comme illustré sur la Figure 3.6. Avant de discuter les raisons de cette imparfaite polarisation, nous commençons par quantifier son efficacité pour les différentes familles de  $^{13}\text{C}$ .

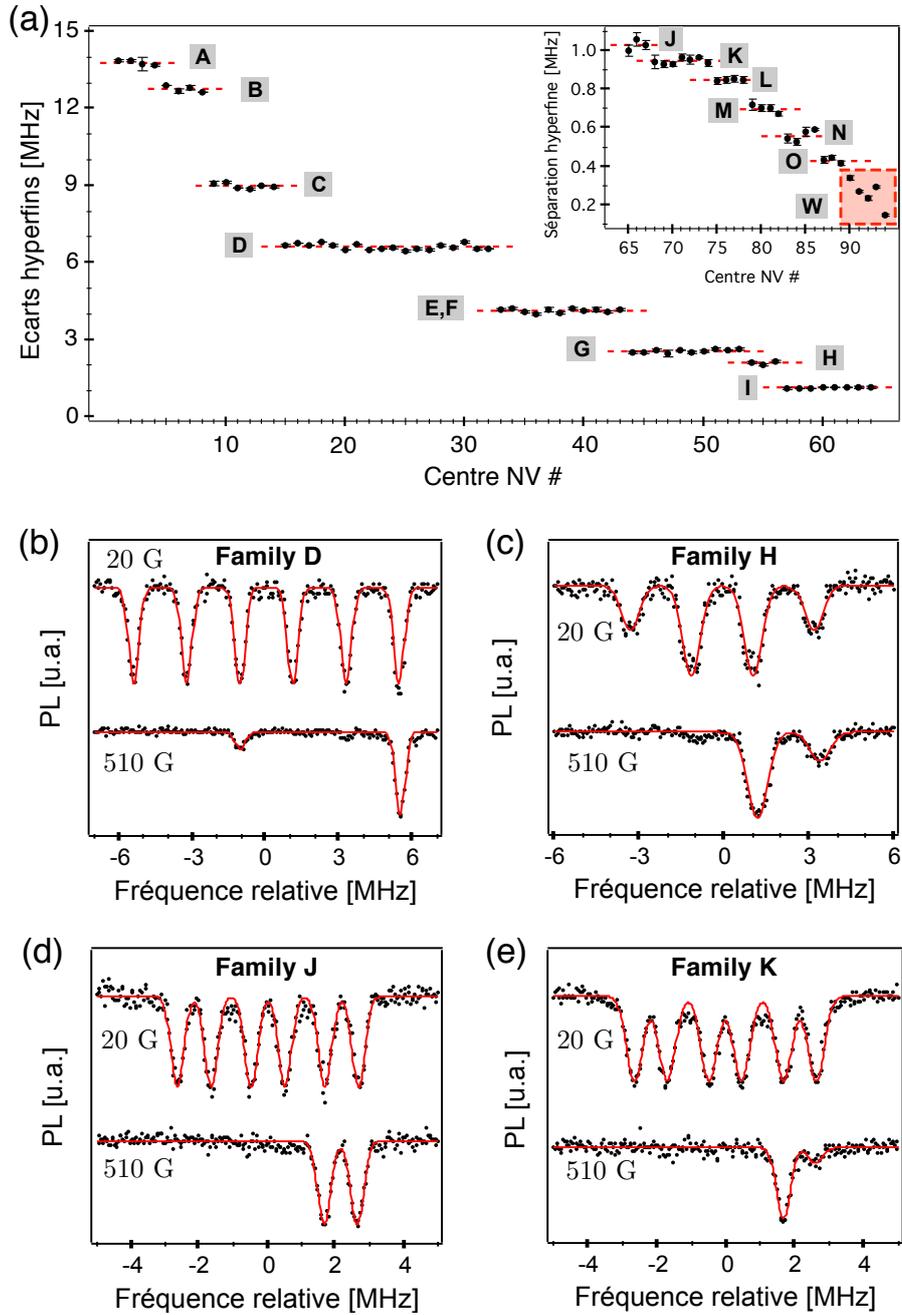
#### Efficacité de polarisation

L'efficacité de polarisation est estimée en comparant l'amplitude des raies de résonance, selon la formule :

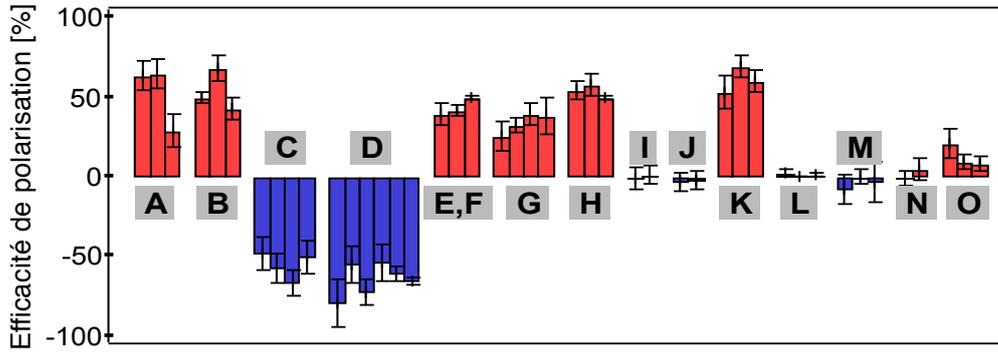
$$\mathcal{P}_{pol} = \frac{A_{bf} - A_{hf}}{A_{bf} + A_{hf}}, \quad (3.18)$$

où  $A_{bf}$  et  $A_{hf}$  représentent respectivement les amplitudes de la raie de résonance de plus basse fréquence et de celle de plus haute fréquence. Ces amplitudes sont mesurées en ajustant les spectres de résonance par deux fonctions gaussiennes de même largeur. Comme indiqué ci-dessus, le signe de l'efficacité de polarisation indique le signe de la composante longitudinale  $\mathcal{A}_{zz}$  du tenseur hyperfin dans l'état fondamental.

Les efficacités de polarisation mesurées pour des  $^{13}\text{C}$  appartenant aux différentes familles recensées sur la Figure 3.6 (a) sont résumées sur la Figure 3.7. De fortes disparités



**FIGURE 3.6 :** (a) Rappel de la Figure 2.10 du chapitre précédent recensant les différents écarts hyperfins induits par le couplage entre des centres NV uniques et des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  disséminés dans la matrice de diamant (cf. §2.2.2). (b)-(e) Spectres de résonance magnétique impulsionnelle typiques, enregistrés en champ magnétique faible et à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité, pour des centres NV couplés des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  appartenant respectivement aux familles D,H, J et K.



**FIGURE 3.7** : Efficacité de polarisation mesurées sur un ensemble de centres NV uniques, couplés à des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  appartenant aux différentes familles isolées au chapitre précédent. Le signe de la polarisation indique le signe de la composante  $\mathcal{A}_{zz}$  du tenseur hyperfin de l'état fondamental.

sont observées pour les différentes familles de  $^{13}\text{C}$ . De plus, aucune famille n'est parfaitement polarisée. Dans le paragraphe suivant, nous discutons les limitations de l'efficacité de polarisation.

### Limitations du processus de polarisation

Plusieurs facteurs peuvent expliquer la limitation du processus de polarisation pour les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ .

En premier lieu, le processus de polarisation du  $^{13}\text{C}$  ne fonctionne pas si la constante de couplage hyperfin perpendiculaire dans l'état excité,  $\mathcal{A}_{\perp}^{ex}$ , est trop faible. Dans ce cas, d'après l'équation (3.17), la probabilité de basculement du spin à chaque passage dans l'état excité tend vers zéro. Le taux effectif de polarisation du spin nucléaire via la répétition des cycles optiques n'est alors pas suffisant pour surpasser le taux effectif de relaxation du spin nucléaire pendant ces cycles d'excitation optique<sup>2</sup>. Cet effet peut expliquer pourquoi une polarisation peu efficace est obtenue pour les faibles couplages hyperfins [familles L, M, N et O]. De plus, même si la probabilité de basculement de spin dans l'état excité est non négligeable, un taux de pompage optique insuffisant peut réduire l'efficacité de polarisation. En effet, le taux de polarisation est proportionnel au nombre de passages par l'état excité durant le temps de mesure. Si ce nombre est trop faible, une réduction de l'efficacité de polarisation sera alors observée. Toutes les mesures ayant été réalisées à la puissance de saturation du centre NV, ceci ne peut cependant pas expliquer la faible efficacité de polarisation dans nos expériences.

2. Ce taux de relaxation sous pompage optique sera étudié au §3.2.4.

De façon plus importante, la présence de composantes non-diagonales hyperfines  $\mathcal{A}_{nd}$  nuit à l'efficacité de polarisation. Le raisonnement précédent, aboutissant à la formule 3.16 donnant la probabilité de basculement de spin dans l'état excité, a été conduit en supposant ces composantes nulles. Or nous avons vu au chapitre précédent (cf. §2.2.2), que, contrairement au spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$ , ceci n'est pas nécessairement vrai pour les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ . Si le tenseur hyperfin dans l'état excité est non diagonal dans la base  $\{x, y, z\}$  liée à l'axe de symétrie du centre NV, alors l'axe de quantification du spin du  $^{13}\text{C}$  n'est pas parallèle à celui du centre NV. L'hamiltonien du système s'écrit alors (cf. Eq (3.4) :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^{ex} = & D^{ex} \hat{S}_z^2 + \gamma_e B \hat{S}_z + \gamma_n B \hat{I}_z + \frac{\mathcal{A}_{\perp}^{ex}}{2} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) + \mathcal{A}_{zz}^{ex} \hat{S}_z \hat{I}_z \\ & + \frac{\mathcal{A}_{nd}^{ex}}{2} \hat{S}_z [\hat{I}_+ e^{-i\phi^{ex}} + \hat{I}_- e^{i\phi^{ex}}], \end{aligned} \quad (3.19)$$

où

$$\begin{cases} \mathcal{A}_{nd}^{ex} &= \sqrt{[\mathcal{A}_{zx}^{ex}]^2 + [\mathcal{A}_{zy}^{ex}]^2} \\ \tan \phi^{ex} &= \frac{\mathcal{A}_{zy}^{ex}}{\mathcal{A}_{zx}^{ex}}. \end{cases} \quad (3.20)$$

Il est représenté, dans la base  $\{|0_e, \uparrow\rangle^{ex}, |0_e, \downarrow\rangle^{ex}, |-1_e, \uparrow\rangle^{ex}, |-1_e, \downarrow\rangle^{ex}\}$ , par la matrice :

$$(\hat{\mathcal{H}}_{red}^{ex}) = \begin{pmatrix} \frac{\gamma_n B}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\gamma_n B}{2} & \frac{\mathcal{A}_{\perp}^{ex}}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{\mathcal{A}_{\perp}^{ex}}{\sqrt{2}} & D^{ex} - \gamma_e B + \frac{\gamma_n B}{2} - \frac{\mathcal{A}_{zz}^{ex}}{2} & -\frac{\mathcal{A}_{nd}^{ex}}{2} e^{-i\phi^{ex}} \\ 0 & 0 & -\frac{\mathcal{A}_{nd}^{ex}}{2} e^{i\phi^{ex}} & D^{ex} - \gamma_e B - \frac{\gamma_n B}{2} + \frac{\mathcal{A}_{zz}^{ex}}{2} \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

où  $\mathcal{A}_{nd}^{ex} = \sqrt{\mathcal{A}_{zx}^{ex2} + \mathcal{A}_{zy}^{ex2}}$  et où  $\tan \phi^{ex} = \mathcal{A}_{zy}^{ex} / \mathcal{A}_{zx}^{ex}$ . Au lieu d'osciller, comme précédemment, seulement entre deux états  $|0_e, \downarrow\rangle^{ex}$  et  $|-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$  [cf. matrice (3.5)], le système précesse alors entre trois états possibles de l'état excité :  $\{|0_e, \downarrow\rangle^{ex}, |-1_e, \uparrow\rangle^{ex}, |-1_e, \downarrow\rangle^{ex}\}$ . Le mélange dans l'état excité avec ce dernier état  $|-1_e, \downarrow\rangle^{ex}$  provoque une diminution, voire une absence de polarisation dans l'état  $|\uparrow\rangle$  [cf. Figure 3.4]. De plus, si les axes de quantification du spin nucléaire dans les états excité et fondamental ne sont pas parallèles, alors l'état excité  $|-1_e, \uparrow\rangle^{ex}$  est projeté lors de la relaxation dans l'état fondamental sur une superposition des états  $|0_e, \uparrow\rangle$  et  $|0_e, \downarrow\rangle$ . Une polarisation totale du spin nucléaire implique donc que l'axe de quantification de celui-ci soit parallèle à celui du centre NV, à la fois dans l'état fondamental et dans l'état excité [161].

Pour les familles A à H, possédant un écart hyperfin supérieur à 2 MHz, les  $^{13}\text{C}$  associés présentent une bonne efficacité de polarisation. Néanmoins, elle n'est pas parfaite,

laissant à penser que ces familles possèdent un axe de quantification différent dans l'état fondamental et l'état excité, en accord avec les prédictions des calculs *ab initio* [161].

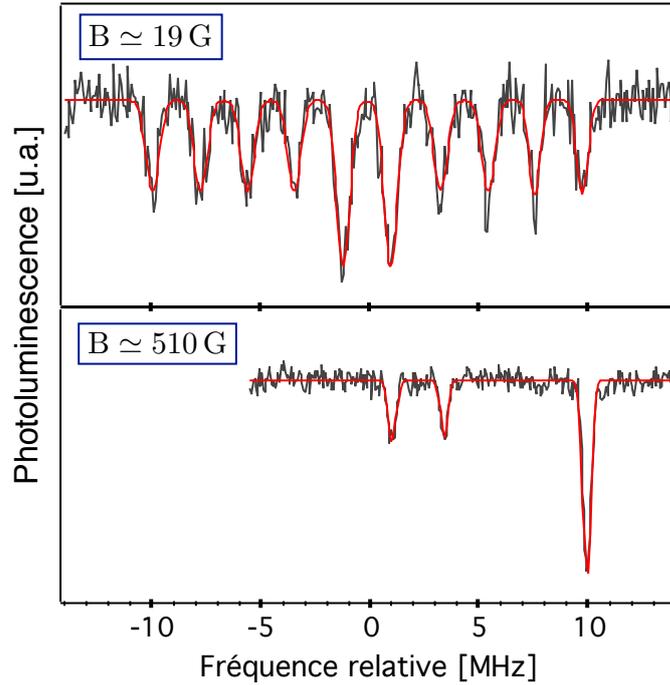
Il est également intéressant de s'attarder sur le cas des familles I, J et K. Bien que ces trois familles possèdent à un écart hyperfin similaire, de l'ordre de 1 MHz [cf. Figure 3.6 (a)], les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  qui leur sont associés ne réagissent pas du tout de la même façon au mécanisme de polarisation. Comme visible sur les Figures 3.6 (d) et 3.7, aucune polarisation n'est observée pour les  $^{13}\text{C}$  des familles J et I. Ce comportement était prévisible pour cette dernière famille compte tenu de la composante hyperfine non-diagonale importante mesurée au chapitre précédent (cf. §2.2.2). Ces expériences illustrent comment l'efficacité de polarisation au croisement de niveaux permet d'obtenir des informations qualitatives sur les caractéristiques du tenseur hyperfin.

Le processus de polarisation des spins nucléaires à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité est efficace pour la majorité des familles de  $^{13}\text{C}$  isolées au chapitre 2. Ce mécanisme peut donc être utilisé pour initialiser, avec une bonne probabilité de succès, ces spins nucléaires dans l'état  $|\uparrow\rangle$ . Prenons l'exemple d'un centre NV couplé à deux spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ , en plus du couplage avec le spin nucléaire de son noyau de  $^{14}\text{N}$ . La Figure 3.8 (a) montre le spectre de résonance d'un tel centre NV, présentant en champ faible, douze raies de résonance de même amplitude, associées à chacun des douze états de projection des spins nucléaires sur l'axe du centre NV. L'enregistrement du même spectre au croisement de niveaux dans l'état excité [Figure 3.8 (b)] indique une excellente polarisation du spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$  et une relativement bonne polarisation des deux spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  couplés à ce centre NV. En se plaçant au croisement de niveaux dans l'état excité, il est donc possible d'initialiser avec une efficacité conséquente et par simple pompage optique, un registre constitué de quatre bits quantiques de spin (3 spins nucléaires + 1 spin électronique).

Cette méthode de polarisation des spins nucléaires repose néanmoins sur une mesure d'ensemble, c'est-à-dire effectuée sur un grand nombre de réalisations du système au cours du temps. Dans la prochaine partie, nous allons étudier une autre méthode d'initialisation des spins nucléaires, reposant sur une lecture projective mono-coup de ces derniers.

## 3.2 Mesure projective via la détection du niveau de fluorescence du centre NV

Jusqu'à présent, toutes les mesures effectuées résultaient d'une moyenne sur un grand nombre de réalisations de l'expérience. Typiquement, l'acquisition d'un spectre de résonance magnétique ou d'un signal de franges de Ramsey prend plusieurs minutes. L'état final connu du système correspond alors à un mélange purement statistique d'états quantiques, où l'information sur l'état initial du système a été détruite. Or, pour pouvoir



**FIGURE 3.8** : Spectres de résonance magnétique d'un centre NV affichant un couplage avec le spin nucléaire de son noyau intrinsèque de  $^{14}\text{N}$  et avec deux spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  voisins, enregistrés pour un champ magnétique aligné selon l'axe du centre d'amplitude égale (a) à 19 G et (b) à 510 G.

implémenter certains protocoles d'information quantique comme les codes de correction d'erreurs quantiques, il est nécessaire de pouvoir réaliser des mesures projectives non-destructives de l'état des bits quantiques [169].

La mesure projective de l'état du spin électronique du centre NV n'est possible qu'à température cryogénique, en utilisant une excitation optique résonante [170]. A température ambiante, le principe de la lecture de l'état de spin par excitation non-résonante repose sur la discrimination entre les deux niveaux de photoluminescence, associé aux états *noir* et *brillant*. Puisque ces signaux de fluorescence sont affectés par un bruit de Poisson, il est nécessaire de répéter un grand nombre de fois la séquence afin de collecter suffisamment de photons pour déterminer l'état de spin électronique. Or, à chaque passage dans l'état excité, le centre NV a une probabilité non nulle de changer d'état de spin (cf. §1.1.2). De plus, à la fin de la mesure, l'état du spin est détruit car le centre NV est réinitialisé dans l'état  $|0_e\rangle$ .

Néanmoins, une mesure projective est réalisable à température ambiante sur l'état des spins nucléaires, en utilisant le spin électronique du centre NV comme bit quantique

auxiliaire. Cette mesure a été réalisée pour la première fois en 2010, par *Neumann et al.* [152], sur le spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$  intrinsèque à un centre NV. Nous allons voir dans cette partie qu'elle peut être étendue sous certaines conditions aux spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  [49, 171], et permettre de les initialiser dans un état pur avec une grande fidélité.

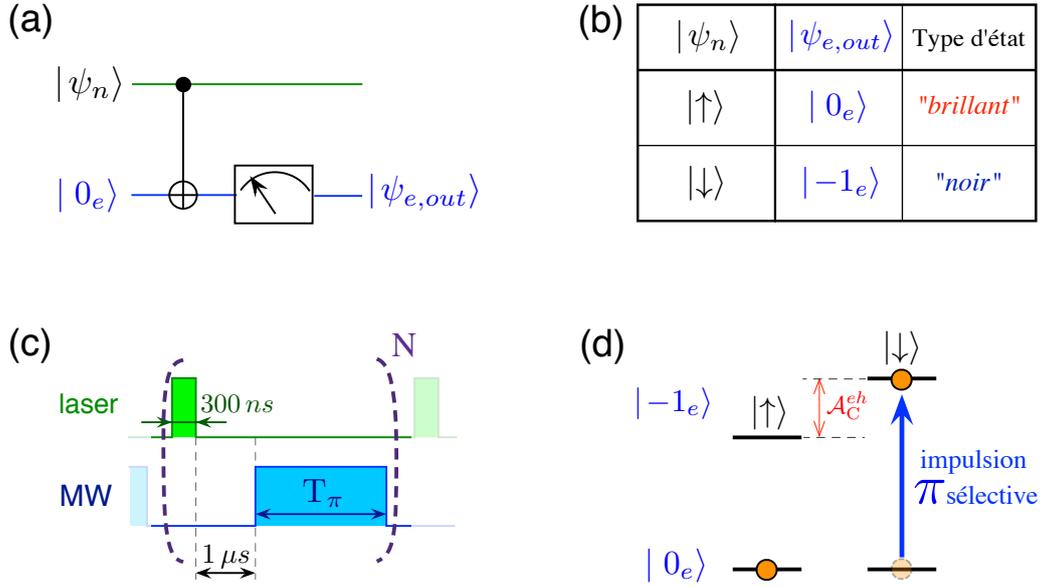
### 3.2.1 Principe de la mesure : porte logique C-not

La mesure projective du spin nucléaire repose sur la réalisation d'une porte logique *Controlled-Not* ou *C-Not*, schématisée sur la Figure 3.9 (a). Cette porte est l'analogue quantique de l'opération classique *OU exclusif*, pour laquelle le bit de sortie vaut 0 si les deux bits d'entrée sont dans le même état et 1 sinon. Dans cette porte quantique, l'information de sortie est inscrite sur le bit quantique cible, associé ici au spin électronique du centre NV. Le bit quantique de contrôle est associé à l'état du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ .

L'état du bit quantique de contrôle détermine l'état final du bit quantique cible. La table de vérité de cette porte logique est résumée sur la Figure 3.9 (b). Le bit quantique cible est préparé dans l'état  $|0_e\rangle$  au début de la séquence. Si le bit quantique de contrôle est dans l'état  $|\uparrow\rangle$ , alors, comme dans l'équivalent classique, le bit cible ne voit pas son état modifié et reste dans l'état  $|0_e\rangle$ . Par contre, si le bit de contrôle est dans l'état  $|\downarrow\rangle$ , alors le bit cible est retourné vers l'état  $|1_e\rangle$ . La lecture de l'état du bit cible permet donc de remonter à l'état du bit de contrôle.

La séquence expérimentale utilisée pour réaliser la porte *C-Not* est représentée sur la Figure 3.9 (c). Cette séquence est analogue à la séquence utilisée pour la mesure de spectres de résonance magnétique en régime impulsionnel (cf. §2.1.1). Le spin électronique du centre NV est initialisé par une impulsion laser, de durée 300 ns, sous une puissance optique  $\mathcal{P}_{opt} \simeq 300 \mu\text{W}$ , correspondant à la puissance de saturation du centre NV. Un temps d'attente de  $1 \mu\text{s}$  est ensuite appliqué pour permettre aux populations piégées dans l'état métastable de relaxer dans l'état fondamental. La porte *C-Not* est ensuite réalisée au moyen d'une impulsion micro-onde résonante et *sélective en fréquence*, sur la transition hyperfine associée à l'état  $|\downarrow\rangle$  du spin nucléaire [Figure 3.9 (d)]. Enfin, une deuxième impulsion laser sert à lire l'état du spin électronique.

Ainsi, si le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  est dans l'état  $|\downarrow\rangle$ , l'impulsion  $\pi$  micro-onde sélective bascule l'état de spin électronique du centre NV vers l'état  $|-1_e\rangle$ . Au contraire, si le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  se trouve dans l'état  $|\uparrow\rangle$ , l'état du spin électronique n'est pas affecté par l'impulsion micro-onde et le spin électronique du centre NV reste dans l'état  $|0_e\rangle$ . De cette manière, chaque état du spin nucléaire est associé à un état différent du spin électronique du centre NV. Compte tenu de sa dépendance vis à vis de l'état de spin électronique, le niveau de photoluminescence du centre NV est donc directement corrélé à l'état dans lequel se trouve le spin nucléaire. Comme indiqué à la table de vérité sur la Figure 3.9 (b), la détection d'un haut niveau de photoluminescence, associé à l'état *brillant*  $|0_e\rangle$  du spin électronique du centre NV signifie que le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  est dans l'état  $|\uparrow\rangle$ ,



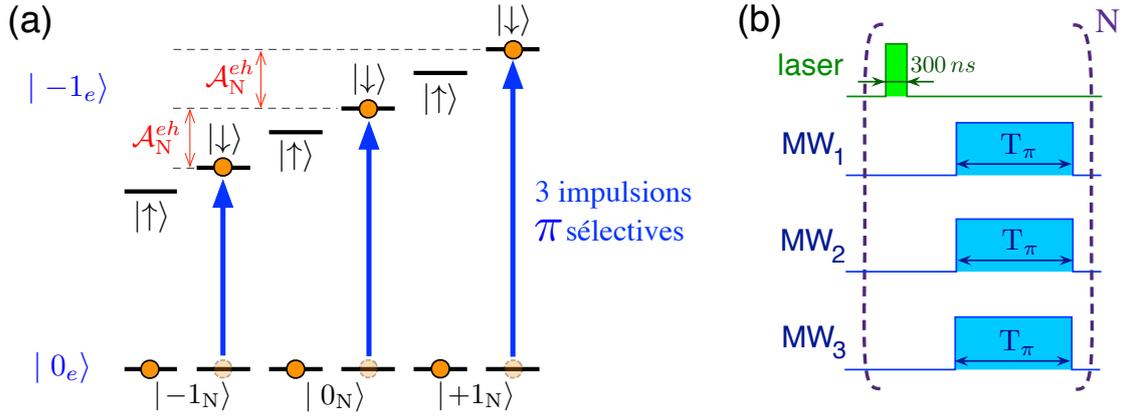
**FIGURE 3.9 :** (a) Circuit représentant la porte logique *C-Not*, pour laquelle les bits quantiques de contrôle et cible sont respectivement le spin électronique du centre NV et le spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$ . Le bit quantique cible est préalablement initialisé dans l'état  $|0_e\rangle$ . (b) Table de vérité de cette porte logique. (c) Schéma de la séquence expérimentale utilisée pour réaliser la porte *C-Not*. L'impulsion laser sert à la fois de lecture de l'état du bit cible et de son initialisation. Comme indiqué sur le schéma (d), la durée de l'impulsion  $\pi$  micro-onde est ajustée pour être sélective en fréquence sur la transition de spin électronique associée à la projection du spin nucléaire  $|\downarrow\rangle$ . En fonction de l'état de spin du  $^{13}\text{C}$ , l'impulsion micro-onde retourne ou non l'état du spin électronique.

et inversement, un niveau bas de photoluminescence correspondant à l'état *noir*  $|-1_e\rangle$  du spin électronique, indique que le spin nucléaire se trouve dans l'état  $|\downarrow\rangle$ .

En pratique, cette séquence est répétée un grand nombre de fois, typiquement plusieurs milliers de fois, afin de distinguer entre les deux projections de spin électronique du centre NV. En effet, en considérant un taux de comptage typique en excitation continue  $\mathcal{R}_0 \simeq 180 \text{kcoups.s}^{-1}$ , seulement 0,05 photons sont collectés en moyenne à chaque réalisation de la séquence, d'où la nécessité de répéter les cycles optiques pour améliorer le rapport signal sur bruit. L'état du bit quantique cible est donc sacrifié lors de la lecture pour mesurer l'état du bit quantique de contrôle. A chaque mesure, l'état du  $^{13}\text{C}$  est projeté sur l'axe  $z$  du centre NV, dans l'un des deux états  $|\uparrow\rangle$  ou  $|\downarrow\rangle$ . Si cette mesure est parfaite, l'état du spin nucléaire reste le même en répétant la séquence.

La séquence simple d'impulsions présentée sur la Figure 3.9 (c) ne permet pas, en général, de réaliser la mesure projective sur le spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  seul<sup>3</sup>. En effet, nous

3. Cette mesure peut être réalisée avec une seule impulsion micro-onde, en champ magnétique faible,



**FIGURE 3.10 :** (a) Pour réaliser une mesure projective du spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  seul, trois impulsions  $\pi$  micro-onde sélectives en fréquence et résonantes sur les trois transitions associées à la projection  $|\downarrow\rangle$  du  $^{13}\text{C}$  sont appliquées, afin de s’affranchir de la dynamique du spin nucléaire de l’azote 14. (b) Séquence d’impulsions adaptée à la mesure projective sur le spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$ , comportant trois impulsions micro-ondes décalées en fréquence de la valeur de l’écart hyperfin lié au  $^{14}\text{N}$  :  $|\mathcal{A}_N^{eh}| \simeq 2,16$  MHz.

avons ici omis la présence du spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$ , dont les changements d’état durant la répétition de la séquence peuvent fausser le résultat de la mesure [152]. Pour s’affranchir de la dynamique propre à ce spin nucléaire, trois impulsions  $\pi$  micro-ondes associées à chacune de ses projections sur l’axe du centre NV,  $\{|+1_N\rangle, |0_N\rangle, |-1_N\rangle\}$ , sont alors nécessaires [cf. Figure 3.10].

Pour produire les trois impulsions  $\pi$  sélectives, trois générateurs micro-ondes sont utilisés. Leurs fréquences sont décalées de la valeur de l’écart hyperfin,  $|\mathcal{A}_N^{eh}| \simeq 2,16$  MHz, et accordées respectivement sur chacune des trois transitions associées à la projection  $|\downarrow\rangle$  du  $^{13}\text{C}$ .

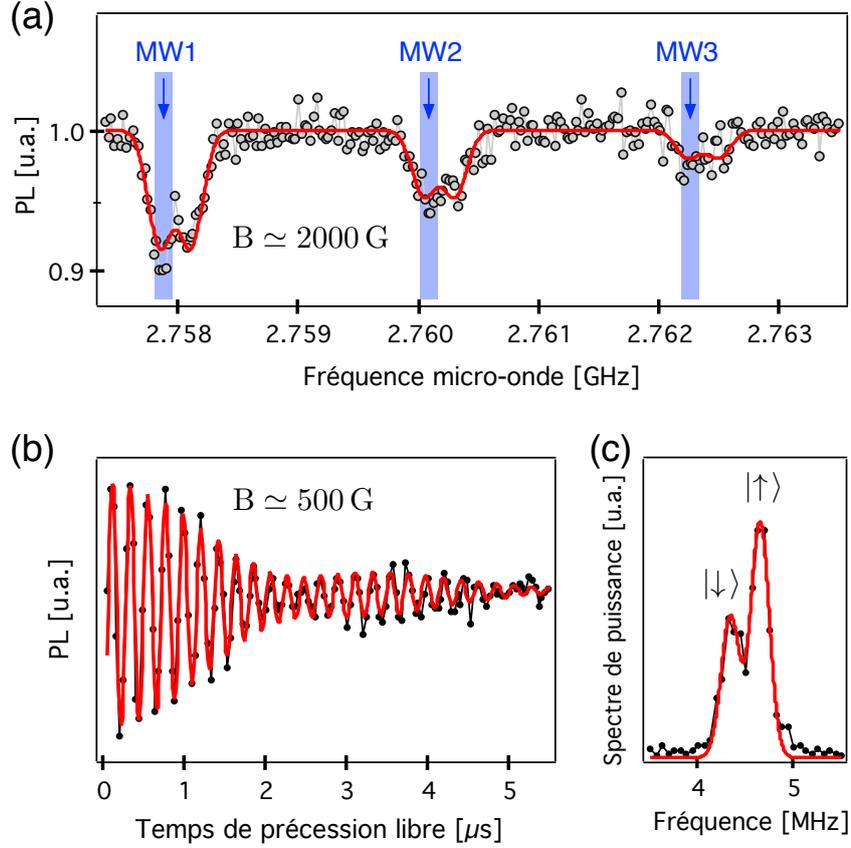
### 3.2.2 Sauts quantiques d’un spin nucléaire de $^{13}\text{C}$ individuel

Le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  étudié par la suite possède un écart hyperfin parmi les plus faibles détectables dans les échantillons de diamant ultrapurs et d’abondance naturelle en  $^{13}\text{C}$ . Nous discuterons au paragraphe 3.2.4 en quoi il est nécessaire d’utiliser un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  présentant un faible couplage hyperfin.

Un spectre typique du centre NV auquel il est couplé est présentée sur la Figure 3.11 (a). Afin d’obtenir des informations supplémentaires sur les composantes du tenseur hyperfin associé au couplage de ce spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  avec le spin électronique du centre

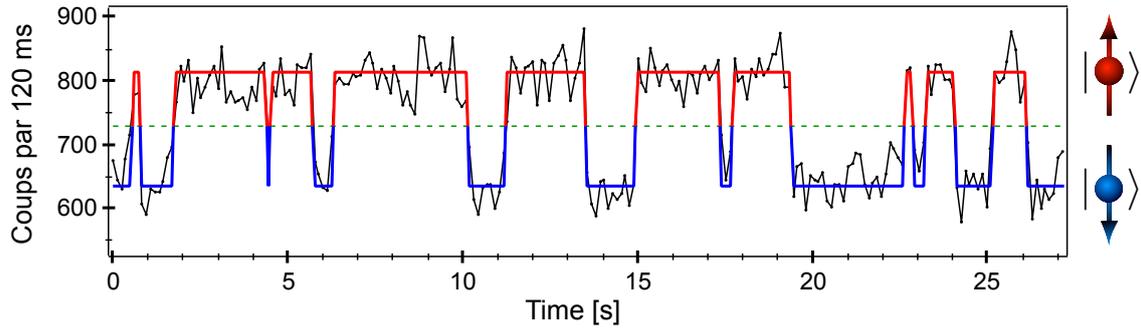
---

sur des spins de  $^{13}\text{C}$  très faiblement couplés au centre NV, présents dans des échantillons de diamant enrichis en  $^{12}\text{C}$  [49]. A ces champs magnétiques, typiquement  $< 500$  G, la dynamique du spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  est très rapide, typiquement sub-milliseconde, et peut être moyennée à l’échelle du temps de la mesure.



**FIGURE 3.11** : (a) Spectre de résonance magnétique enregistré pour un champ magnétique  $B \simeq 2000$  G. (b) Signal de précession libre du centre NV, enregistré aux alentours de l'anti-croisement de niveau dans l'état excité ( $B \simeq 510$  G), dont l'amortissement indique  $T_2^* = 2,9 \pm 0,1 \mu s$ . Le battement de fréquence indique la valeur de l'écart hyperfin avec le  $^{13}\text{C}$  :  $\mathcal{A}_C^{eh} = 220 \pm 10$  kHz. (c) Module au carré de la transformée de Fourier de ce signal, révélant une polarisation significative du  $^{13}\text{C}$  à l'anti-croisement de niveaux, de l'ordre de  $\mathcal{P}_{eff} = 40 \pm 10\%$ .

NV, un signal de franges de Ramsey a été enregistré à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité du centre NV [Figure 3.11 (b)] (cf. §3.1). L'écart hyperfin mesuré sur ce signal de précession libre vaut  $\mathcal{A}_C^{eh} = 220 \pm 10$  kHz. De plus, comme visible sur la transformée de Fourier du signal de précession libre [Figure 3.11 (c)], le spin nucléaire de ce  $^{13}\text{C}$  présente une polarisation significative à ce champ magnétique :  $\mathcal{P}_{eff} = 40 \pm 10\%$ , pouvant suggérer que les composantes non-diagonales  $\mathcal{A}_{nd}$  du tenseur hyperfin associé à ce  $^{13}\text{C}$  sont faibles (cf. §3.1.2). Ces mesures indiquent également que la composante  $\mathcal{A}_{zz}$  du tenseur hyperfin est positive.



**FIGURE 3.12** : Evolution temporelle typique du signal de photoluminescence enregistrée en répétant la séquence décrite sur la Figure 3.10 (b), pour un centre NV couplé à un  $^{13}\text{C}$  unique, d'écart hyperfin  $\mathcal{A}_C^{eh} = 220$  kHz. La trace a été acquise pour un champ magnétique d'amplitude  $B_0 \simeq 1610$  G, appliqué parallèlement à l'axe du centre NV. Chaque point représente le nombre de photons collectés durant  $\delta t = 120$  ms, correspondant à environ 20 000 répétitions de la séquence de mesure projective.

#### Sélectivité fréquentielle des impulsions $\pi$

La sélectivité fréquentielle des impulsions  $\pi$  est cruciale pour réaliser effectivement une porte logique *C-Not* et obtenir un contraste maximal entre les taux de comptage associés aux deux états de spin nucléaire.

Concrètement, les impulsions  $\pi$  sont sélectives à condition que leur largeur spectrale soit inférieure à la valeur de l'écartement hyperfin entre les transitions. En pratique, nous avons utilisé des impulsions  $\pi$  de durée égale à  $4 \mu\text{s}$ , qui ont une largeur spectrale ( $\Delta\nu \sim 200$  kHz) très proche de la valeur de l'écart hyperfin lié au spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ . De telles impulsions ne remplissent donc pas *a priori* le critère de sélectivité spectrale. Cependant, dans la configuration choisie, lorsque les impulsions micro-ondes  $\pi$  sont résonantes avec les transitions de spin nucléaire  $|\downarrow\rangle$ , le désaccord en fréquence avec les transitions liées à l'état  $|\uparrow\rangle$  double la fréquence de Rabi associée à ces transitions, ce qui correspond à leur appliquer une impulsion  $2\pi$ . Une impulsion de ce type ne modifie pas l'état du système, à une phase près à laquelle l'expérience n'est pas sensible. Ainsi, la sélectivité en fréquence des impulsions est assurée dans ce cas, sans réclamer des durées d'impulsions  $\pi$  très longues.

#### Observation de sauts quantiques d'un $^{13}\text{C}$ unique

Une évolution typique du signal de photoluminescence émis par le centre NV étudié, lors de la répétition de la séquence de mesure projective, est montrée sur la Figure 3.12. Cette trace temporelle a été acquise pour un champ magnétique d'amplitude  $B_0 \simeq 1610$

G, aligné sur l'axe du centre NV<sup>4</sup>. Chaque point indique le nombre de photons collectés pendant un temps d'acquisition  $\delta t = 120$  ms, correspondant approximativement à 20 000 répétitions de la séquence. La fluorescence du centre NV affiche des changements abrupts de niveau de signal, liés à des sauts quantiques de l'état du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  intervenant pendant la mesure. L'observation du centre NV dans l'état *brillant* indique que le spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  est dans l'état  $|\uparrow\rangle$  et réciproquement, la détection du centre NV dans l'état *noir* indique que le spin nucléaire est dans l'état  $|\downarrow\rangle$ .

Il est ainsi possible d'observer en temps réel et à température ambiante, l'évolution quantique d'un spin nucléaire unique piégé dans la matrice de diamant, avec une dynamique de retournement de spin de l'ordre de la seconde. L'instant où le spin de  $^{13}\text{C}$  bascule d'un état vers l'autre est totalement aléatoire mais la statistique du temps passé dans l'état  $|m_{\text{I}}\rangle \in \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  suit une loi exponentielle de paramètre  $1/T_{R,m_{\text{I}}}$ . Le spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  passe donc en moyenne un temps  $T_{R,m_{\text{I}}}$  dans l'état  $|m_{\text{I}}\rangle$ , avant de changer d'état. Sur une seule réalisation, il n'est donc pas possible de déterminer les deux temps de relaxation du spin nucléaire. Par contre, en considérant le signal total, donc un grand nombre de basculements permettant une analyse statistique, il est possible de déterminer la trajectoire la plus probable que l'état du spin  $^{13}\text{C}$  a empruntée lors de la mesure totale, même si le signal est bruité. En ajustant la trace temporelle du signal de fluorescence par un modèle de Markov aux variables cachées à deux états [172], les temps moyens passés dans chaque état lors de la répétition de la séquence de mesure projective valent  $T_{R,\uparrow} = 2,4 \pm 0,1$  s et  $T_{R,\downarrow} = 1,5 \pm 0,2$  s. L'origine de la différence entre ces deux temps caractéristiques de relaxation sera expliquée au paragraphe 3.2.4. Nous notons que ce temps caractéristique de relaxation est mesuré sous excitation optique et diffère de la durée de vie des populations  $T_1$  de l'état de spin nucléaire dans le niveau fondamental.

Cette mesure projective permet d'initialiser le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  dans l'état  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$  avec une grande fidélité, par post-sélection des événements suivant le niveau de signal de photoluminescence du centre NV détecté, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

### 3.2.3 Fidélités de lecture et d'initialisation

L'enjeu est de savoir, pour chaque valeur  $N$  du nombre de photons détectés pendant le temps de mesure, quelle est la probabilité que le  $^{13}\text{C}$  soit effectivement dans l'état  $|\downarrow\rangle$  ou dans l'état  $|\uparrow\rangle$ .

Pour ce faire, nous allons considérer que la mesure donne le résultat " $^{13}\text{C}$  dans l'état  $|\downarrow\rangle$ " si le nombre de photons détectés est inférieur à un seuil de lecture  $N^{(l)}$  donné. Réciproquement, la mesure indique que le  $^{13}\text{C}$  est dans l'état  $|\uparrow\rangle$  si  $N > N^{(l)}$ . La confiance

4. Nous expliquerons au paragraphe 3.2.4 pourquoi il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique intense pour réaliser la mesure projective.

### 3. Initialisation de spins nucléaires individuels

que nous pouvons accorder à cette mesure est donnée par les fidélités suivantes :

$$\mathcal{F}_{\downarrow}(N^{(l)}) = P(\hat{\rho} = |\downarrow\rangle\langle\downarrow| \mid N < N^{(l)}) \quad (3.22a)$$

$$\mathcal{F}_{\uparrow}(N^{(l)}) = P(\hat{\rho} = |\uparrow\rangle\langle\uparrow| \mid N > N^{(l)}) , \quad (3.22b)$$

qui représentent respectivement les probabilités conditionnelles que l'état du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  représenté par la matrice densité  $\hat{\rho}$  soit  $|\uparrow\rangle$  ou  $|\downarrow\rangle$ , sachant qu'un nombre de photons  $N$  inférieur ou supérieur au seuil a été détecté.

Considérons par exemple la fidélité de lecture dans l'état  $|\downarrow\rangle$ . En utilisant le théorème de Bayes [173], cette probabilité s'exprime sous la forme :

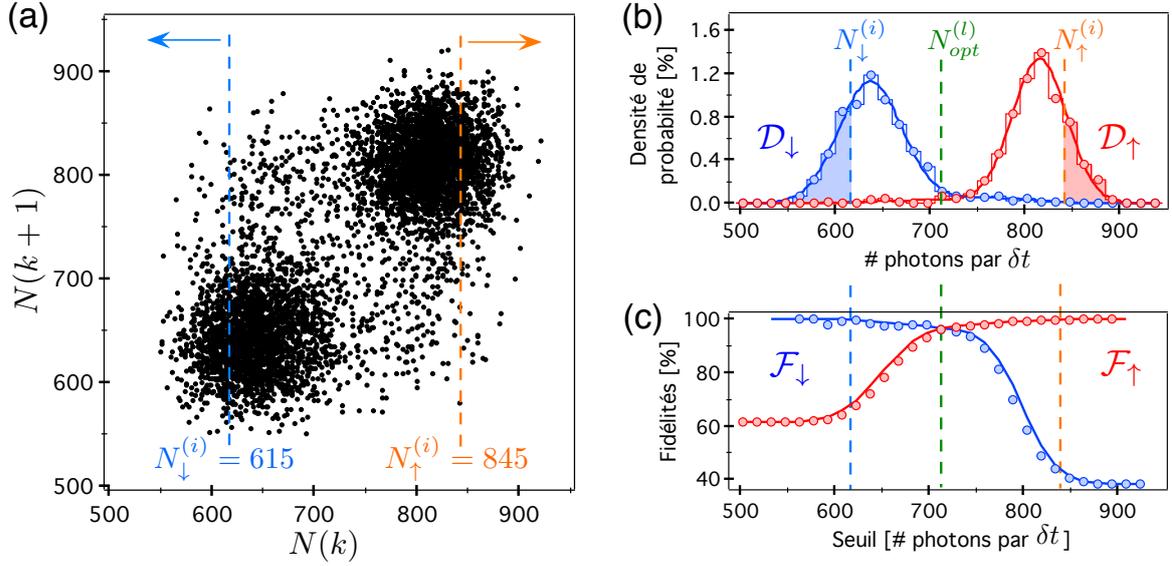
$$\mathcal{F}_{\downarrow}(N^{(l)}) = \frac{P(N < N^{(l)} \mid \hat{\rho} = |\downarrow\rangle\langle\downarrow|) P(\hat{\rho} = |\downarrow\rangle\langle\downarrow|)}{P(N < N^{(l)} \mid \hat{\rho} = |\downarrow\rangle\langle\downarrow|) P(\hat{\rho} = |\downarrow\rangle\langle\downarrow|) + P(N < N^{(l)} \mid \hat{\rho} = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|) P(\hat{\rho} = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|)} \quad (3.23)$$

Afin de calculer cette fidélité, il faut donc déterminer les probabilités conditionnelles inverses, c'est-à-dire, les probabilités de détecter un nombre de photons  $N$  inférieur au seuil de lecture  $N^{(l)}$ , sachant que le spin nucléaire est dans l'état  $|\downarrow\rangle$  et dans l'état  $|\uparrow\rangle$ .

#### Distributions conditionnelles du nombre de photons détectés en fonction de l'état de spin

Les probabilités conditionnelles inverses sont calculées à partir des distributions conditionnelles du nombre de photons collectés suivant l'état de spin. Pour construire ces distributions, nous nous intéressons d'abord aux corrélations dans le niveau de fluorescence détecté entre deux mesures consécutives. Appelons  $N(k)$  le nombre de photons détectés au point  $k$  de la trace temporelle totale de mesure projective<sup>5</sup>.  $N(k+1)$  est tracé en fonction de  $N(k)$  sur la Figure 3.13 (a). La distribution est fortement concentrée en deux régions de l'espace, associées aux deux états du spin nucléaire,  $|\downarrow\rangle$  et  $|\uparrow\rangle$ , respectivement pour le coin inférieure gauche et le coin supérieur droit. Nous considérons que si  $N(k)$  est inférieur à un seuil d'initialisation suffisamment bas,  $N_{\downarrow}^{(i)}$ , alors le  $^{13}\text{C}$  est préparé dans l'état  $|\downarrow\rangle$  au point  $k$ . Dans ce cas-là, la distribution  $\mathcal{D}_{\downarrow}$  du niveau de fluorescence associé à cet état est alors construite à partir des événements suivants  $N(k+1)$ . Le processus de construction des distributions conditionnelles n'est rien de plus qu'une post-sélection des données expérimentales. Plus le seuil d'initialisation est choisi bas, et plus faible sera l'erreur d'initialisation sur la préparation du spin nucléaire dans l'état  $|\downarrow\rangle$ . Cependant, l'incertitude sur la distribution augmente en contre-partie, à cause d'un manque d'échantillons pour construire l'histogramme. De même, la distribution du nombre de photons associée à l'état  $|\uparrow\rangle$ , notée  $\mathcal{D}_{\uparrow}$ , est construite en post-sélectionnant les événements  $N(k+1)$ , tels

5. Seul une portion du signal de fluorescence émis lors de la mesure projective est montrée sur la Figure 3.12. Le signal total a été acquis sur une durée de 700 s.



**FIGURE 3.13 :** (a) Distribution du nombre de photons détectés entre deux mesures consécutives de la trace de mesure projective présentée sur la Figure 3.12. (b) Histogrammes des distributions  $\mathcal{D}_\downarrow$  (courbe bleue) et  $\mathcal{D}_\uparrow$  (courbe rouge) du niveau de fluorescence associés respectivement aux états  $|\downarrow\rangle$  (noir) et  $|\uparrow\rangle$  (brillant), et construits en choisissant les seuils d'initialisation respectifs de  $N_\downarrow^{(i)} = 615$  et  $N_\uparrow^{(i)} = 845$  photons détectés par intervalle de temps  $\delta t$  (droites en pointillé). Les courbes pleines correspondent à un ajustement des histogrammes par un modèle développé à l'annexe C.1. (c) Fidélités de lecture associées aux deux états,  $\mathcal{F}_\downarrow$  et  $\mathcal{F}_\uparrow$ , tracées en fonction du seuil de lecture. Les lignes pointillés sont extraites des ajustements des courbes (b). Le seuil de lecture optimal maximisant ces deux fidélités à la fois est de  $N_{opt}^{(l)} = 735$  photons par intervalle de temps  $\delta t$  (droite hachurée verte).

que  $N(k) > N_\uparrow^{(i)}$ , où  $N_\uparrow^{(i)}$  est le seuil d'initialisation par valeurs supérieures dans l'état  $|\uparrow\rangle$ . Dans la suite, nous avons choisi les seuils  $N_\downarrow^{(i)} = 615$  et  $N_\uparrow^{(i)} = 845$  photons détectés par intervalle de temps  $\delta t$ , qui assure une bonne fidélité d'initialisation tout en conservant un nombre significatif d'évènements.

Les histogrammes associés aux deux distributions de probabilité  $\mathcal{D}_\downarrow$  et  $\mathcal{D}_\uparrow$  sont représentés respectivement par les courbes bleue et rouge sur la Figure 3.13 (b). Ils sont construits avec un pas de 15 photons détectés par intervalle de temps  $\delta t$ . Le modèle théorique ayant servi à l'ajustement des distributions (courbes pleines) tient compte de la probabilité d'avoir zéro, un et deux retournements du  $^{13}\text{C}$  par intervalle de mesure  $\delta t$ . Ce modèle est décrit en détails dans l'annexe C.1.

### Probabilités conditionnelles

La probabilité conditionnelle de détecter un niveau de fluorescence inférieur au seuil, sachant que le spin nucléaire est dans l'un des deux états, s'obtient en intégrant la distribution associée jusqu'au seuil de lecture  $N^{(l)}$ . Autrement dit :

$$P\left(N < N^{(l)} \mid \hat{\rho} = |\downarrow\rangle\langle\downarrow|\right) = \int_0^{N^{(l)}} \mathcal{D}_\downarrow dN \quad (3.24a)$$

$$P\left(N < N^{(l)} \mid \hat{\rho} = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|\right) = \int_0^{N^{(l)}} \mathcal{D}_\uparrow dN. \quad (3.24b)$$

Les formules indiquant les probabilités conditionnelles en utilisant un seuil de lecture par valeurs supérieures se déduisent par un raisonnement similaire :

$$P\left(N > N^{(l)} \mid \hat{\rho} = |\downarrow\rangle\langle\downarrow|\right) = \int_{N^{(l)}}^{+\infty} \mathcal{D}_\downarrow dN \quad (3.25a)$$

$$P\left(N > N^{(l)} \mid \hat{\rho} = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|\right) = \int_{N^{(l)}}^{+\infty} \mathcal{D}_\uparrow dN. \quad (3.25b)$$

Les probabilités moyennes que le  $^{13}\text{C}$  soit dans l'état  $|\downarrow\rangle$  ou  $|\uparrow\rangle$  peuvent s'exprimer en fonction des temps moyens passés dans chaque état lors de la répétition de mesure projective. Puisque la trace temporelle de la mesure projective a été acquise sur un temps beaucoup plus long ( $\simeq 700$  s) que les temps de relaxation  $T_{R,\downarrow} \simeq 1,5$  s et  $T_{R,\uparrow} \simeq 2,4$  s, l'état moyen du spin du  $^{13}\text{C}$  peut donc être décrit par la matrice densité :

$$\hat{\rho} = \frac{1}{T_{R,\downarrow} + T_{R,\uparrow}} (T_{R,\downarrow} |\downarrow\rangle\langle\downarrow| + T_{R,\uparrow} |\uparrow\rangle\langle\uparrow|). \quad (3.26)$$

Les probabilités de trouver le  $^{13}\text{C}$  dans l'un ou l'autre des états sont donc données par le temps relatif moyen passé dans chaque état :

$$P(\hat{\rho} = |\downarrow\rangle\langle\downarrow|) = \frac{T_{R,\downarrow}}{T_{R,\downarrow} + T_{R,\uparrow}} \quad \text{et} \quad P(\hat{\rho} = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|) = \frac{T_{R,\uparrow}}{T_{R,\downarrow} + T_{R,\uparrow}} \quad (3.27)$$

### Expression des fidélités

Les fidélités de lecture sont donc estimées à partir du chevauchement des distributions de fluorescence associées aux deux états de spin du  $^{13}\text{C}$ , pondérées par le temps relatif passé dans l'état correspondant. Elles sont calculées, pour les états  $|\downarrow\rangle$  et  $|\uparrow\rangle$ , d'après les

formules respectives :

$$\mathcal{F}_\downarrow(N^{(l)}) = \frac{T_{R,\downarrow} \int_0^{N^{(l)}} \mathcal{D}_\downarrow(N) dN}{T_{R,\downarrow} \int_0^{N^{(l)}} \mathcal{D}_\downarrow(N) dN + T_{R,\uparrow} \int_0^{N^{(l)}} \mathcal{D}_\uparrow(N) dN} \quad (3.28a)$$

$$\mathcal{F}_\uparrow(N^{(l)}) = \frac{T_{R,\uparrow} \int_{N^{(l)}}^\infty \mathcal{D}_\uparrow(N) dN}{T_{R,\downarrow} \int_{N^{(l)}}^\infty \mathcal{D}_\downarrow(N) dN + T_{R,\uparrow} \int_{N^{(l)}}^\infty \mathcal{D}_\uparrow(N) dN} \quad (3.28b)$$

Ces deux fidélités sont tracées sur la Figure 3.13 (c), courbes rouge ( $\uparrow$ ) et bleue ( $\downarrow$ ) en fonction de  $N^{(l)}$ . Le seuil de lecture optimale égalisant ces deux fidélités est trouvé égal à  $N_{opt}^{(l)} = 715$  photons détectés pendant  $\delta t = 120$  ms. Il correspond à une fidélité de lecture de  $\mathcal{F}_{opt}^{(l)} = 96 \pm 1\%$ . Loin de ce seuil, les fidélités tendent vers le temps relatif passé dans leur état correspondant et donné par les formules (3.27).

Les fidélités d'initialisation sont estimées à partir des mêmes formules, en utilisant les valeurs des seuils d'initialisation choisis pour construire des histogrammes conditionnels ( $N_\downarrow^{(i)} = 615$  et  $N_\uparrow^{(i)} = 845$  photons détectés par intervalle de temps  $\delta t$ ) [Figure 3.13]. Le résultat donne  $\mathcal{F}_{(i)} > 99\%$  pour les deux états. Cette fidélité peut encore être accrue en diminuant le seuil  $N_\downarrow^{(i)}$  et en augmentant le seuil  $N_\uparrow^{(i)}$ . La contre-partie de ce choix est une diminution de l'occurrence des évènements remplissant ces critères de seuil, et donc une augmentation du temps moyen nécessaire à l'initialisation.

La mesure projective permet donc de préparer avec une haute fidélité le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  dans un état bien déterminé. Cette méthode permet d'atteindre une bien meilleure efficacité d'initialisation que la méthode de polarisation reposant sur l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité du centre NV, étudiée en première partie de ce chapitre (cf. §3.1). De plus, contrairement à la méthode précédente, les deux états  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$  du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  peuvent être choisis comme état d'initialisation.

### Augmentation des fidélités

Les protocoles d'information quantique réclament bien souvent des fidélités de lecture très élevées [169, 174]. Dans notre cas, la fidélité de lecture est limitée par la probabilité non nulle qu'a le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  de basculer d'état pendant la mesure. Quand le spin nucléaire est dans l'état  $|m_I\rangle \in \{|\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle\}$ , la probabilité qu'il ne change pas d'état pendant tout l'intervalle de mesure est donnée par la formule (cf. annexe C.1) :

$$P_0 = e^{-\frac{\delta t}{T_{R,m_I}}} \quad (3.29)$$

Pour faire tendre cette probabilité vers 1, deux options sont possibles : soit diminuer le temps de mesure  $\delta t$ , soit augmenter le temps de polarisation  $T_{R,m_I}$ .

Le temps de mesure est restreint par la contrainte de détecter suffisamment de photons pour discriminer entre les deux états du spin électronique du centre NV. Une solution pour contourner ce problème consiste à augmenter l'efficacité de collection. Celle-ci est notamment limitée par le fort indice de réfraction du diamant, avec pour conséquence que la majorité des photons émis par le centre NV reste piégée à l'intérieur du diamant par réflexion totale. L'efficacité de collection peut être augmentée en créant des nano-structures autour du centre NV étudié, comme par exemple des lentilles solides à immersion [175] ou des nano-piliers [176] ou bien en plaçant le défaut en cavité, afin d'augmenter son taux de photoluminescence par effet Purcell [177, 178].

L'autre solution pour augmenter la fidélité de lecture consiste à accroître les temps de relaxation  $T_{R,m_I}$ , d'où l'intérêt de connaître l'origine du processus de dépolarisation. L'étude de ces processus est l'objet du prochain paragraphe.

#### 3.2.4 Origine du phénomène de relaxation de l'état de spin nucléaire de $^{13}\text{C}$

Les sauts quantiques observés sur la trace temporelle reproduite sur la Figure 3.12 sont une conséquence intrinsèque de la répétition de la séquence de mesure projective. En effet, celle-ci n'est pas une mesure quantique non destructive parfaite car le bit quantique cible perturbe le bit quantique de contrôle et le fait basculer d'état au bout d'un temps aléatoire. Cet effet peut être vu comme une rétro-action quantique parasite du spin électronique sur le spin nucléaire.

##### Hamiltonien de spin

Comme seul le comportement du spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  nous intéresse, nous omettrons les termes de l'hamiltonien associés au spin nucléaire de l'azote. Nous supposons que le champ magnétique est parfaitement aligné suivant l'axe du centre NV. L'hamiltonien du système peut donc se décomposer suivant les trois termes liés respectivement au spin électronique seul  $\mathcal{H}_e^{(i)}$ , au  $^{13}\text{C}$  seul  $\mathcal{H}_n^{(i)}$ , et à leur couplage  $\mathcal{H}_{e-n}^{(i)}$ , selon :

$$\mathcal{H}^{(i)} = \mathcal{H}_e^{(i)} + \mathcal{H}_n^{(i)} + \mathcal{H}_{e-n}^{(i)} \quad (3.30)$$

où l'index  $i$  renvoie soit à l'état fondamental ( $f$ ), soit à l'état excité ( $ex$ ), et

$$\begin{cases} \mathcal{H}_e^{(i)} &= D^{(i)}\hat{S}_z^2 + \gamma_e B \hat{S}_z \\ \mathcal{H}_n^{(i)} &= \gamma_n B \hat{I}_z \\ \mathcal{H}_{e-n}^{(i)} &= \hat{\mathbf{S}} \cdot \underline{\underline{A}}^{(i)} \cdot \hat{\mathbf{I}} \end{cases} \quad (3.31)$$

La mesure indique la projection de l'état de spin du  $^{13}\text{C}$  suivant l'axe de quantification du centre NV, noté suivant la direction  $z$ . Pour que cette mesure ne perturbe pas son état, l'hamiltonien du système doit commuter avec l'opérateur de spin nucléaire  $\hat{I}_z$  [152, 179].

Autrement dit, il ne doit pas contenir de termes proportionnels aux opérateurs de basculement du spin nucléaire  $\hat{I}_+$  et  $\hat{I}_-$ . Par conséquent, la seule composante du tenseur hyperfin qui ne doit pas être nulle, pour avoir une mesure non perturbative, est la composante  $\mathcal{A}_{zz}$ . Or le tenseur hyperfin possède potentiellement des composantes non-diagonale et perpendiculaire non négligeables. Nous allons donc examiner les intensités relatives des différents couplages induits par ces composantes, afin de déterminer le processus de relaxation dominant.

Etant donné la faible valeur de l'écart hyperfin du  $^{13}\text{C}$  étudié :  $\mathcal{A}_C^{eh} \simeq 220$  kHz, le  $^{13}\text{C}$  ne se trouve pas sur les premiers sites voisins du centre NV [149, 150], où se trouve localisée la densité de spin électronique [74]. Nous allons donc négliger le terme d'interaction de contact dans l'interaction hyperfine et supposer que celle-ci peut se réduire à une interaction purement dipolaire entre deux spins ponctuels. De plus, le tenseur hyperfin est supposé identique dans l'état fondamental et dans l'état excité<sup>6</sup>. La polarisation efficace du  $^{13}\text{C}$  à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité [cf. Figure 3.11 (b)] indique de plus que les composantes non-diagonales du tenseur hyperfin sont faibles [161], suggérant que l'angle polaire entre l'axe du centre NV et le site contenant le  $^{13}\text{C}$  est petit [153]. En conséquence, en considérant l'expression du couplage magnétique dipolaire [153], les termes de l'interaction proportionnels aux produits  $\hat{S}_\pm \hat{I}_\pm$  seront négligés et l'hamiltonien peut donc se réduire à :

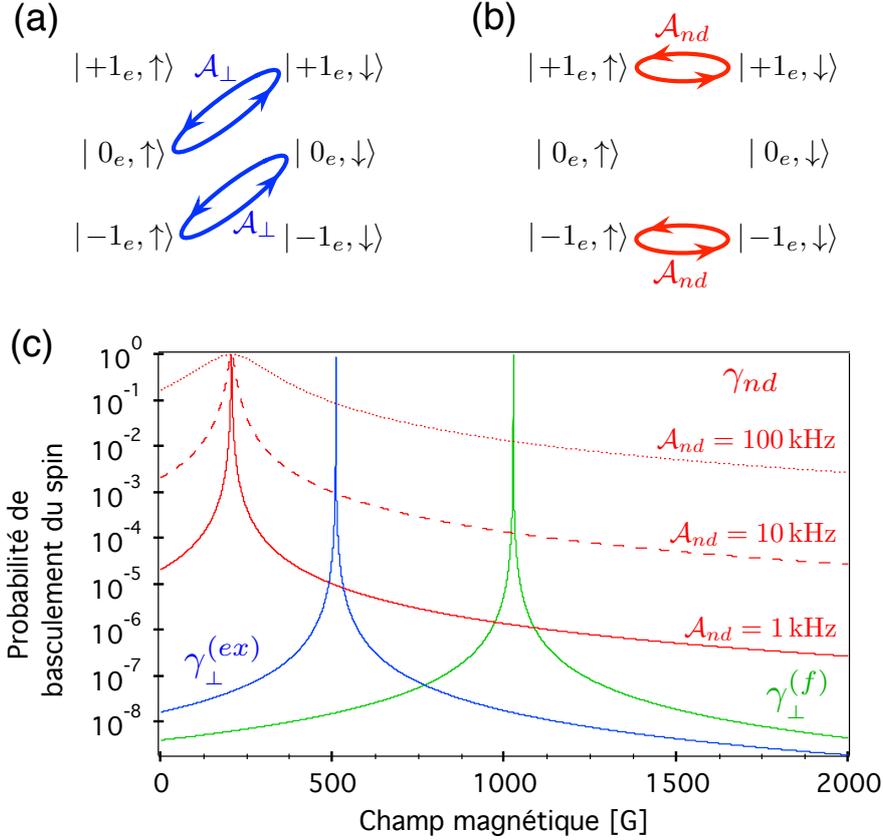
$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(i)} \simeq & \mathcal{H}_e^{(i)} + \mathcal{H}_n^{(i)} + \mathcal{A}_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{\mathcal{A}_{nd}}{2} [\hat{S}_+ \hat{I}_z e^{-i\phi} + \hat{S}_- \hat{I}_z e^{+i\phi}] \\ & + \frac{\mathcal{A}_\perp}{2} [\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+] + \frac{\mathcal{A}_{nd}}{2} [\hat{S}_z \hat{I}_+ e^{-i\phi} + \hat{S}_z \hat{I}_- e^{+i\phi}], \end{aligned} \quad (3.32)$$

où  $\mathcal{H}_e^{(i)}$  et  $\mathcal{H}_n^{(i)}$  sont donnés par les équations 3.31,  $\mathcal{A}_{nd} = \sqrt{\mathcal{A}_{zx}^2 + \mathcal{A}_{zy}^2}$ ,  $\tan \phi = \mathcal{A}_{zy}/\mathcal{A}_{zx}$  et  $\mathcal{A}_\perp = (\mathcal{A}_{xx} + \mathcal{A}_{yy})/2 = -\mathcal{A}_{zz}/2$  car le tenseur hyperfin est de trace nulle dans le cas purement dipolaire. Les deux derniers termes de l'hamiltonien, qui font intervenir les opérateurs  $\hat{I}_+$  et  $\hat{I}_-$ , sont responsables des sauts quantiques lors de la répétition de la mesure projective. Nous allons maintenant analyser séparément les taux de relaxation associés à ces couplages afin de déterminer le mécanisme dominant à l'origine des sauts quantiques.

### Processus dominant à l'origine des sauts quantiques du $^{13}\text{C}$

Le premier terme de relaxation est proportionnel à la constante hyperfine perpendiculaire  $\mathcal{A}_\perp$ . C'est ce couplage que nous avons utilisé dans l'état excité du centre NV pour réaliser une polarisation dynamique des spins nucléaires au croisement de niveaux dans l'état excité par pompage optique (cf. §3.1). Cette interaction couple, d'un côté, l'état

6. Le barycentre de la densité de spin électronique se déplace le long de l'axe NV lors du passage depuis l'état fondamental vers l'état excité [74] mais nous allons considérer l'effet de ce déplacement négligeable.



**FIGURE 3.14** : Schémas illustrant les couplages entre les états de spin  $|m_s, m_I\rangle$ , sous l'action (a) de la composante perpendiculaire  $\mathcal{A}_\perp$  et (b) de la composante non-diagonale  $\mathcal{A}_{nd}$  du tenseur hyperfin. (c) Simulation des probabilités de basculement du spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  sous l'action du couplage non-diagonal (courbes rouges), et du couplage hyperfin dans l'état excité (courbe bleue) et dans l'état fondamental (courbe verte). Les paramètres ont été fixés à  $\mathcal{A}_{zz} = 220$  kHz,  $\gamma_n = 2,80$  MHz.G $^{-1}$ ,  $\gamma_e = 1,07$  kHz.G $^{-1}$ ,  $D^{(f)} = 2,87$  GHz,  $D^{(ex)} = 1,43$  GHz et  $\mathcal{A}_{nd} = 1$  kHz (ligne rouge pleine), 10 kHz (ligne en tirets) et 100 kHz (ligne en pointillés).

$| -1_e, \uparrow \rangle$  avec l'état  $| 0_e, \downarrow \rangle$ , et de l'autre, l'état  $| 0_e, \uparrow \rangle$  avec l'état  $| +1_e, \downarrow \rangle$ , comme schématisé sur la Figure 3.14 (a). Le taux de basculement du spin nucléaire induit par cette interaction est proportionnel à l'amplitude de l'oscillation de Rabi entre les deux états couplés [cf. analogie avec l'équation 3.14]. Puisque l'écart en fréquence entre les niveaux  $| 0_e, \uparrow \rangle$  et  $| +1_e, \downarrow \rangle$  est toujours plus grand que celui entre les états  $| -1_e, \uparrow \rangle$  et  $| 0_e, \downarrow \rangle$ , le taux de relaxation le plus important lié à la composante hyperfine perpendiculaire s'exprime donc par

$$\gamma_\perp^{(i)} \propto \frac{2\mathcal{A}_\perp^2}{2\mathcal{A}_\perp^2 + (D^{(i)} - \gamma_e B)^2}, \quad (3.33)$$

où  $(D^{(i)} - \gamma_e B)$  est l'écart en fréquence entre les deux états  $|-1_e, \uparrow\rangle$  et  $|0_e, \downarrow\rangle$ . Comme visible sur la Figure 3.14 (c), ce taux est très important proche des croisements de niveaux, quand  $D^{(i)} \sim \gamma_e B$ , soit pour un champ magnétique parallèle de  $B \simeq 510$  G et  $B \simeq 1025$  G correspondant respectivement aux croisements des états de spin électronique dans le niveau excité et le niveau fondamental du système [cf. Figure 3.2].

Le deuxième terme de couplage de l'équation (3.32) est associé à la composante hyperfine non-diagonale  $\mathcal{A}_{nd}$  du tenseur hyperfin. Cette interaction hyperfine mélange les états  $|\pm 1_e, \uparrow\rangle$  et  $|\pm 1_e, \downarrow\rangle$ , comme indiqué sur la Figure 3.14 (b). Or, puisque les impulsions micro-ondes ciblent les transitions entre les multiplets de spin électronique  $|0_e\rangle$  et  $|-1_e\rangle$ , le taux de relaxation  $\gamma_{nd}$  du  $^{13}\text{C}$  induit par le couplage hyperfin non-diagonal est proportionnel à l'amplitude de l'oscillation de Rabi entre les états  $|-1_e, \uparrow\rangle$  et  $|-1_e, \downarrow\rangle$  :

$$\gamma_{nd} \propto \frac{\mathcal{A}_{nd}^2}{\mathcal{A}_{nd}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B)^2}. \quad (3.34)$$

Ce taux de relaxation est tracé en fonction du champ magnétique B, pour différentes valeurs de la composante  $\mathcal{A}_{nd}$ , sur la Figure 3.14 (c). Même pour une valeur aussi faible que  $\mathcal{A}_{nd} = 1$  kHz, le couplage hyperfin non-diagonal est toujours le processus de dépolarisation dominant, excepté aux alentours des deux anti-croisements de niveaux.

Dans le cas où les sauts quantiques sont la conséquence exclusive de l'interaction hyperfine non-diagonale, le temps de relaxation  $T_{R, m_I}$  associé à l'état  $m_I$  du  $^{13}\text{C}$  est ainsi proportionnel à l'expression :

$$T_{R, m_I} \propto \frac{1}{\gamma_{nd}} = \frac{\mathcal{A}_{nd}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B)^2}{\mathcal{A}_{nd}^2}. \quad (3.35)$$

Le coefficient de proportionnalité est lié au temps relatif passé lors de la séquence de mesure projective, dans l'état  $|-1_e\rangle$  du centre NV, pour lequel l'interaction hyperfine est "branchée". En effet, l'interaction hyperfine est nulle quand le spin électronique se trouve dans l'état  $|0_e\rangle$  [cf. Eq. (3.32)].

A champ magnétique fixé, le temps de polarisation  $T_{R, m_I}$  du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  est donc d'autant plus long que la constante hyperfine non-diagonale est faible. En d'autres termes, l'axe de quantification du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  doit être suffisamment bien aligné sur celui du centre NV pour que la mesure projective puisse fonctionner. Cette condition est plus aisément réalisable sur les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  faiblement couplés au spin électronique, et donc éloignés du centre NV. En effet, excepté pour les  $^{13}\text{C}$  de la famille O (voir Annexe C.2), aucun des  $^{13}\text{C}$  identifiés au chapitre précédent ne possède des temps  $T_{R, m_I}$  suffisants pour observer des sauts quantiques pendant la mesure projective jusqu'à  $B \simeq 5000$  G. Les calculs *ab initio* abondent dans ce sens pour les familles de  $^{13}\text{C}$  fortement couplés au centre NV ( $\mathcal{A}^{eh} > 2$  MHz) car ils indiquent que ces  $^{13}\text{C}$  ne partagent pas la

### 3. Initialisation de spins nucléaires individuels

même symétrie que le centre NV [149, 161], conduisant à une importante composante non-diagonale dans le tenseur hyperfin. Notons que l'utilisation d'échantillons purifiés en  $^{13}\text{C}$  permettrait facilement la détection de  $^{13}\text{C}$  avec un faible couplage hyperfin, étant donné la plus faible largeur spectrale de la raie de résonance magnétique. Ainsi, l'implémentation récente d'une mesure projective sur un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  associé à un écart hyperfin de  $\mathcal{A}_{\text{C}}^{eh} \simeq 2$  kHz dans un échantillon isotopiquement enrichi en  $^{12}\text{C}$  ( $[^{13}\text{C}] = 0,01\%$ ) a démontré des temps de relaxation supérieurs à la minute [49]. Pour de si faibles couplages hyperfins, la condition de sélectivité spectrale de la porte *C-Not* conduit cependant à une augmentation significative de la durée de la mesure ( $\Delta t \sim 4$  s), si bien que la fidélité de lecture est au final plus faible.

L'équation (3.35) indique aussi que les temps de relaxation associés à chaque état du  $^{13}\text{C}$  pendant la mesure projective peuvent être allongés en augmentant l'amplitude du champ magnétique. Ceci revient à éloigner les deux niveaux  $| -1_e, \uparrow \rangle$  et  $| -1_e, \downarrow \rangle$  et donc à diminuer l'intensité effective de leur couplage mutuel indésirable. Nous allons vérifier cette propriété au prochain paragraphe.

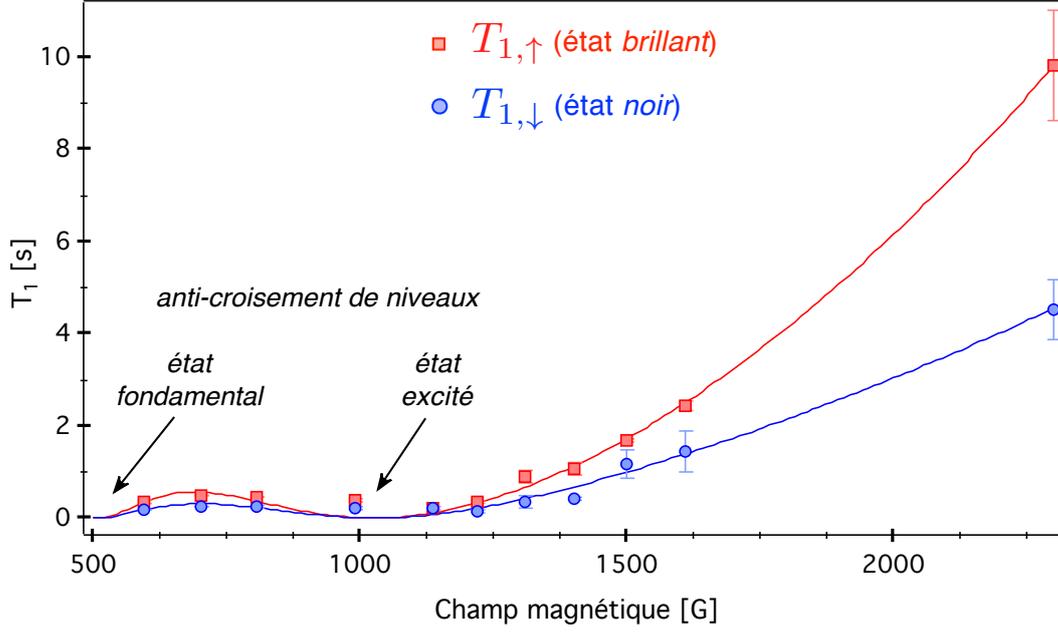
#### Evolution des taux de relaxation avec le champ magnétique

Afin d'étudier le comportement des temps de relaxation avec le champ magnétique, des traces temporelles, analogues à celle présentée sur la Figure 3.12, ont été enregistrées à différents champs magnétiques, en répétant la séquence de mesure projective du spin du  $^{13}\text{C}$ . L'alignement du champ magnétique parallèlement à l'axe du centre NV est un paramètre crucial de la mesure. Effectivement, si le champ magnétique n'est pas parfaitement aligné suivant l'axe  $z$ , l'hamiltonien du système s'enrichit d'un terme Zeeman proportionnel aux opérateurs de basculement du spin nucléaire :

$$\mathcal{H}_{nZ}^{(\text{C})} = \frac{1}{2} \gamma_n B_{\perp} (e^{-\varphi_B} \hat{I}_+ + e^{+\varphi_B} \hat{I}_-) \quad (3.36)$$

où  $B_{\perp} = \sqrt{B_x^2 + B_y^2}$  est l'amplitude du champ magnétique dans le plan perpendiculaire à l'axe du centre NV et  $\varphi_B = B_y/B_x$  est l'angle azimutal du champ magnétique. Une erreur d'alignement induit donc un processus supplémentaire de dépolarisation qui peut fausser les mesures des temps de relaxation  $T_{R,m_1}$ .

Afin d'éviter ce problème, une attention toute particulière a été portée à l'alignement du champ magnétique sur l'axe de quantification du centre NV. Dans un premier temps, le champ magnétique est grossièrement aligné en maximisant le signal de fluorescence du centre NV (cf. §A.2.3). Puis, un réglage plus fin est effectué en veillant à symétriser les deux raies de résonance de spin électronique du centre NV par rapport à leur position en champ nul, correspondant à la constante d'interaction spin-spin. Pour les champs magnétiques suffisamment élevés [152], le champ magnétique est également aligné finement en maximisant les temps de polarisation associés au spin nucléaire de l'azote, sur une trace



**FIGURE 3.15 :** Evolution des temps de relaxation  $T_R$  associés aux deux états  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$ , avec l'augmentation du champ magnétique. L'allure générale est quadratique, exceptée aux alentours des deux anti-croisements de niveaux dans l'état excité et dans l'état fondamental, se produisant pour  $B \simeq 510$  G et  $B \simeq 1025$  G. Les lignes continues correspondent à un ajustement des données d'après l'équation (3.37).

temporelle de mesure projective réalisée sur ce spin.

L'évolution des temps de polarisation associés aux deux états du  $^{13}\text{C}$  est montrée sur la Figure 3.15. En accord avec l'équation (3.35), ces temps suivent une augmentation quadratique avec le champ magnétique, excepté aux alentours des croisements de niveaux où cette expression n'est plus valable. Pour prendre en compte les termes supplémentaires de relaxation liés aux composantes hyperfines perpendiculaires  $\gamma_{\perp}^{(i)}$  [cf. Eq. (3.33)], les données sont ajustées par la formule :

$$T_{R,m_1}^{mod} = \frac{1}{\alpha_{nd}\gamma_{nd} + \alpha_{\perp}^{(f)}\gamma_{\perp}^{(f)} + \alpha_{\perp}^{(ex)}\gamma_{\perp}^{(ex)}} \quad (3.37)$$

où  $\{\alpha_{nd}, \alpha_{\perp}^{(f)}, \alpha_{\perp}^{(ex)}\}$  sont des coefficients, laissés libres, reliés à la puissance optique d'excitation, aux paramètres photophysiques intrinsèques du centre NV et aux temps relatifs que le système passe dans chaque état,  $|-1_e\rangle$  et  $|0_e\rangle$ , pendant la répétition de la séquence de lecture projective. Les taux simples de dépolarisation  $\gamma_{nd}$ ,  $\gamma_{\perp}^{(f)}$  et  $\gamma_{\perp}^{(ex)}$  sont définis par les équations (3.34) et (3.33), pour  $\mathcal{A}_{\perp} = -\mathcal{A}_{zz}/2$  et pour  $\mathcal{A}_{nd}$  fixée arbitrairement à 10 kHz. Bien que ce modèle ne permette pas d'extraire d'information quantitative, il reproduit néanmoins l'allure de la courbe des données expérimentales. Un modèle plus précis

### 3. Initialisation de spins nucléaires individuels

---

nécessiterait d'introduire la dynamique de spin du centre NV lors des cycles optiques, en incluant notamment le mécanisme d'ionisation vers l'état de charge neutre  $NV^0$  du défaut [49].

Comme visible sur la Figure 3.15, le temps associé à l'état *brillant* est toujours plus long que celui associé à l'état *noir*. De plus, cet effet est indépendant de la transition sur laquelle est appliquée l'impulsion micro-onde. En effet, en appliquant les impulsions  $\pi$  sur les transitions associées à l'état  $|\uparrow\rangle$  du spin nucléaire plutôt qu'à l'état  $|\downarrow\rangle$ , les temps de polarisation s'inversent :  $T_{1,\uparrow(\text{noir})} \simeq T_{1,\downarrow(\text{noir})}$  et  $T_{1,\uparrow(\text{brillant})} \simeq T_{1,\downarrow(\text{brillant})}$ . La plus faible valeur du temps de relaxation est aussi toujours associée à l'état *noir*. Ce comportement s'explique par le fait que lors de la répétition de la séquence de mesure, le système passe en moyenne un temps plus long dans l'état  $|-1_e\rangle$  du centre NV, par rapport au cas où le  $^{13}\text{C}$  est dans l'état *brillant*. Or, l'interaction hyperfine parasite, liée aux composantes non-diagonales du tenseur hyperfin, ne fait effet que quand le centre NV est précisément dans l'état  $|-1_e\rangle$  [voir Figure 3.14 (b)]. Ces résultats supportent la conclusion précédente stipulant que le mécanisme dominant de dépolarisation du spin du  $^{13}\text{C}$ , lors de la répétition de la mesure projective, a pour origine le couplage hyperfin non-diagonal proportionnel à la composante  $\mathcal{A}_{nd}$ .

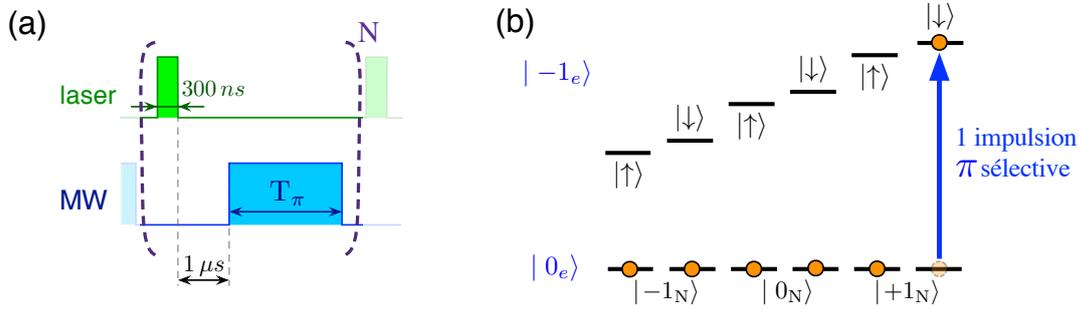
Notons qu'une augmentation significative des temps de polarisation pourrait être réalisée en alignant le champ magnétique sur l'axe de quantification du  $^{13}\text{C}$  plutôt que sur l'axe de quantification du centre NV. Ce réglage reviendrait à éteindre les composantes non-diagonales de l'interaction hyperfine, soit  $\mathcal{A}_{nd} \simeq 0$ . Ceci n'est cependant réalisable que si l'angle polaire entre ces deux axes de quantification est faible, afin d'éviter un mélange trop important des niveaux de spin électronique induit par la composante perpendiculaire du champ magnétique, qui affecterait le contraste de la lecture projective.

Jusqu'à présent, la mesure projective mono-coup n'a été réalisée que pour un seul spin nucléaire à la fois. Elle peut cependant être étendue à plusieurs spins nucléaires. Ceci est l'objet du prochain paragraphe.

#### 3.2.5 Initialisation de deux spins nucléaires

Dans la partie précédente, la mesure projective a été implémentée uniquement sur un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ , en prenant soin de s'affranchir de la dynamique de spin du noyau d'azote du centre NV. Or, comme l'ont montré *Neumann et al.* [152], la mesure projective est également réalisable sur le spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$ . Dans la suite, nous allons donc prendre en compte le spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  en plus du spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  précédemment étudié et démontrer ainsi la mesure projective "mono-coup" simultanée de deux spins nucléaires individuels dans le diamant.

## Séquence de mesure



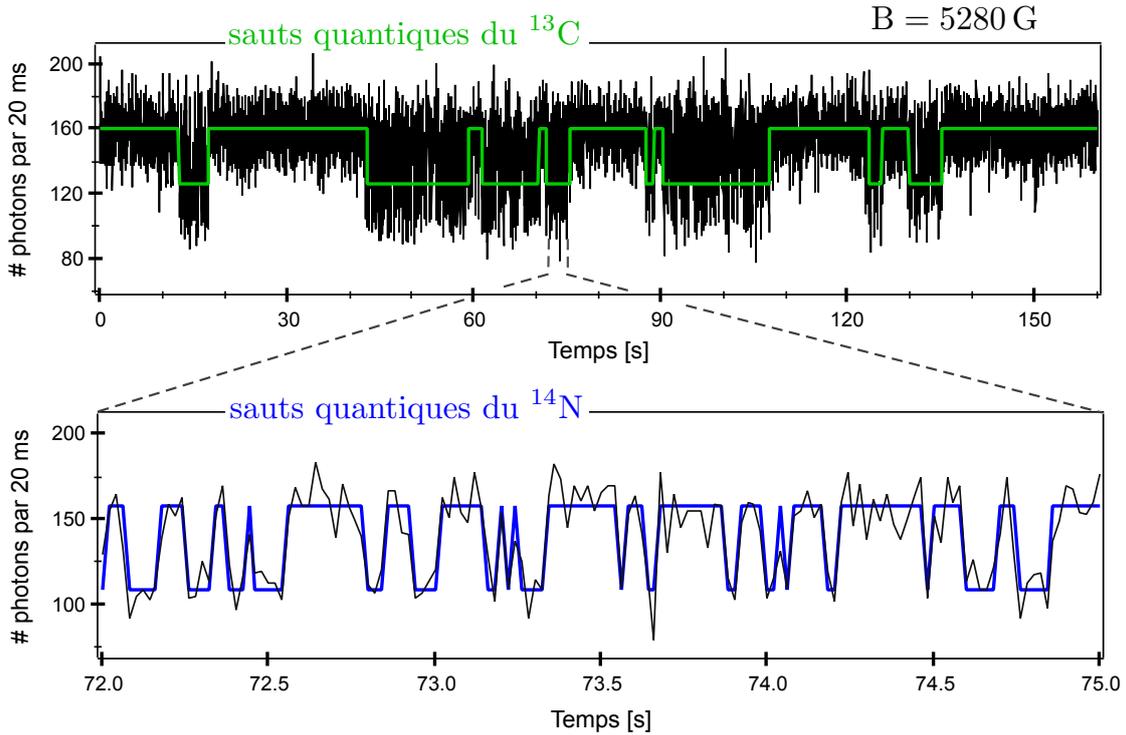
**FIGURE 3.16 :** (a) Séquence d'impulsions utilisée pour la mesure projective des deux spins nucléaires. (b) L'impulsion  $\pi$  utilisée est sélective en fréquence sur la transition de spins nucléaires  $|+1_N, \downarrow\rangle$ , associant donc cet état à l'état *noir* du centre NV et les cinq autres à l'état *brillant* du centre NV.

Afin que la mesure projective soit sélective sur l'état des deux spins nucléaires, la séquence de mesure doit être modifiée. Une seule impulsion micro-onde  $\pi$  suffit dorénavant, comme schématisé sur la Figure 3.16 (a), au lieu des trois impulsions précédemment utilisées. Mis à part cette modification, la séquence de mesure reste identique à celle décrite dans le paragraphe précédent ; la durée de l'impulsion  $\pi$  reste notamment de  $4 \mu\text{s}$ . Cette impulsion  $\pi$  est résonante et sélective sur l'une des six transitions hyperfines, ici celle liée à l'état  $|+1_N, \downarrow\rangle$  des spins nucléaires [voir Figure 3.16 (b)]. Ainsi, l'état *noir*  $| -1_e \rangle$  du centre NV est corrélé à l'état  $|+1_N, \downarrow\rangle$  des spins nucléaires, tandis que l'état *brillant*  $|0_e\rangle$  du centre NV est associé aux cinq autres états de spins nucléaires, soit  $\{|+1_N, \uparrow\rangle, |0_N, \downarrow\rangle, |0_N, \uparrow\rangle, |-1_N, \downarrow\rangle, |-1_N, \uparrow\rangle\}$ .

## Sauts quantiques de deux spins nucléaires

Une trace typique de l'évolution temporelle du nombre de photons émis par le centre NV lors de la répétition de la séquence de lecture projective est montrée sur la Figure 3.17, pour un champ magnétique de  $B = 5280 \text{ G}$ . La détection du centre NV dans son état *noir* indique que les spins nucléaires du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{14}\text{N}$  se trouvent respectivement dans les états  $|\downarrow\rangle$  et  $|+1_N\rangle$ . Deux types de sauts quantiques sont observés : les sauts sur une échelle de temps longue, typiquement supérieure à plusieurs secondes, sont associés au basculement du spin du  $^{13}\text{C}$ , tandis que ceux intervenant sur des temps courts, typiquement quelques dizaines de millisecondes, résultent des retournements rapides du spin nucléaire de l'azote.

Bien que l'axe de quantification du spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$  soit aligné sur celui du centre NV [160, 161], ce spin nucléaire possède des temps de relaxation environ deux ordres de grandeur plus courts que ceux du  $^{13}\text{C}$ , au même champ magnétique. En effet, le mécanisme



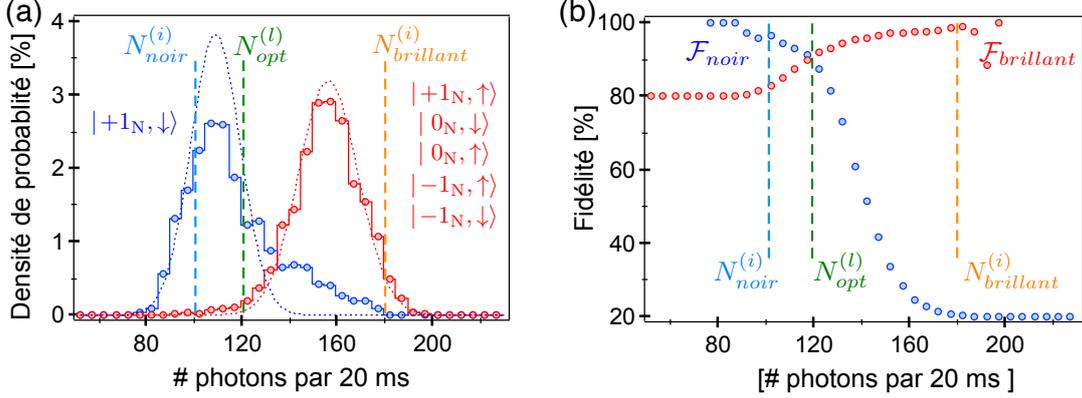
**FIGURE 3.17 :** Evolution de la fluorescence du centre NV lors de la répétition de la séquence de mesure projective, où l'impulsion  $\pi$  est résonante et sélective sur la transition  $|+1_{\text{N}}, \downarrow\rangle$ . Les sauts quantiques associés à chacun des spins nucléaires peuvent être distingués car ils interviennent sur des échelles de temps différentes : les sauts aux temps longs correspondent aux basculements du spin du  $^{13}\text{C}$  (signal supérieur) et ceux aux temps courts sont dus à la relaxation rapide du spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$  (signal inférieur). Les lignes pleines représentent qualitativement la trajectoire du système mais ne proviennent pas d'un ajustement rigoureux<sup>8</sup>.

principal de dépolarisation du spin nucléaire de l'azote provient, non pas de l'interaction hyperfine non-diagonale qui est nulle, mais de l'interaction hyperfine perpendiculaire dans l'état excité du centre NV [152], qui intervient avec une constante de couplage très élevée  $\mathcal{A}_{\perp}^{(\text{N})} \simeq 40 \text{ MHz}$  [168] (cf. §3.1.1). Le temps caractéristique de relaxation du  $^{14}\text{N}$  sous pompage optique atteint seulement quelques dizaines de millisecondes [152].

### Fidélités de lecture et d'initialisation

Les distributions de probabilités conditionnelles du niveau de fluorescence associées aux états *noir* et *brillant* du système sont représentées sur la Figure 3.18. Ces distributions sont obtenues en suivant la même procédure que celle décrite au paragraphe 3.2.3, en utilisant les seuils d'initialisation  $N_{\text{noir}}^{(i)} = 100$  et  $N_{\text{brillant}}^{(i)} = 180$  photons par intervalle de

<sup>8</sup>. La trajectoire de l'état de spin de l'azote a été estimée en comparant le signal par rapport à une valeur seuil, tandis que celle du carbone a été évaluée en discriminant la variance du signal calculée sur plusieurs points.



**FIGURE 3.18 :** (a) Histogrammes des distributions conditionnelles associées respectivement à l'état  $|+1_N, \downarrow\rangle$  (*noir*) et aux cinq autres états de spins nucléaires (*brillant*), pour les courbes bleue et rouge. Ils ont été construits en utilisant les seuils d'initialisation de  $N_{noir}^{(i)} = 100$  et  $N_{brillant}^{(i)} = 180$  photons par intervalle de mesure  $\delta t = 20ms$ . Les courbes pointillées représentent les distributions normales qui seraient attendues si aucun basculement de spin nucléaire ne se produisait pendant  $\delta t$ . (b) Fidélités de lecture calculées en fonction du seuil de lecture, en supposant que  $T_{R,noir} \simeq 0,2 T_{R,brillant}$ . La fidélité optimale de lecture, atteinte pour un seuil de  $N_{opt}^{(l)} \simeq 120$  photons par  $\delta t$ , est de  $\mathcal{F}_{opt}^{(l)} \simeq 90 \pm 1\%$ .

mesure  $\delta t = 20$  ms. La distribution associée à l'état *brillant* (courbe rouge) s'approche assez bien d'une loi normale, tracée en lignes pointillée pour référence, qui correspond au cas où aucun basculement de spin n'intervient durant le temps de mesure  $\delta t$ . Par contre, la distribution associée à l'état *noir* est fortement déformée à cause de la brièveté du temps de relaxation du spin de l'azote comparé au temps de mesure  $\delta t$  [cf. équation (3.29)].

Un calcul rigoureux des fidélités est délicat car nous ne connaissons pas les valeurs des temps de relaxation, associés aux deux états *noir* et *brillant* du système, lors de la lecture projective. Néanmoins, un ordre de grandeur des temps relatifs passés dans chaque état peut être estimé en considérant les temps de relaxation lors de la mesure projective simple, c'est-à-dire sélective sur l'état d'un seul spin nucléaire. Le rapport entre les temps de polarisation du  $^{13}C$  mesurés pour différents champs magnétiques (cf. Figure 3.15) indique qu'en moyenne  $T_{R,noir}^{(C)} \sim 0,6 T_{R,brillant}^{(C)}$ . En première approximation, le temps de relaxation lié à l'azote peut être considéré comme identique pour l'état "noir"  $|+1_N\rangle$  et les états "brillant"  $|0_N\rangle$  et  $|-1_N\rangle$  [152]. Puisque l'interaction entre les deux spins nucléaires est négligeable devant leur interaction avec le spin électronique du centre NV, les sauts quantiques associés aux deux espèces de spins nucléaires peuvent être considérés comme indépendants et donc en moyenne :

$$\begin{aligned}
 P(\rho = |+1_N, \downarrow\rangle \langle +1_N, \downarrow|) &= P(\rho^{(C)} = |\downarrow\rangle \langle \downarrow|) \cdot P(\rho^{(N)} = |+1_N\rangle \langle +1_N|) \\
 &\simeq \frac{0.6}{0.6 + 1} \cdot 0.5 \simeq 0.2,
 \end{aligned} \tag{3.38}$$

### 3. Initialisation de spins nucléaires individuels

---

où  $\rho^{(C)}$  et  $\rho^{(N)}$  représentent les matrices densités réduites associées aux spins nucléaires du carbone et de l'azote respectivement. Les fidélités ont été calculées en utilisant les formules (3.28) et cette estimation du temps relatif passé dans l'état *noir*. Les résultats sont tracés sur la Figure 3.18 (b). La fidélité de lecture maximisant la moyenne des deux fidélités de lecture associées à chaque état,  $\mathcal{F}_{noir}$  et  $\mathcal{F}_{brillant}$ , est de  $\mathcal{F}_{opt}^{(l)} = 90 \pm 1\%$ , obtenue pour un seuil de  $N_{opt}^{(l)} = 120$  photons par intervalle de mesure  $\delta t$ . La fidélité d'initialisation des deux spins nucléaires dans l'état  $|+1_N, \downarrow\rangle$  excède 96% au seuil d'initialisation de  $N_{noir}^{(i)} = 100$  photons par  $\delta t$ . Le déséquilibre entre les deux temps caractéristiques de relaxation a pour effet d'augmenter la fidélité moyenne de lecture, mais de diminuer la fidélité d'initialisation dans l'état possédant le plus faible temps de relaxation. Ces fidélités sont principalement limitées par les sauts quantiques du  $^{14}\text{N}$  intervenant pendant le temps de mesure projective, conséquence des faibles temps de relaxation de ce spin nucléaire. La mesure projective sur l'état des deux spins nucléaires gagnerait en fidélité en augmentant le champ magnétique.

Comme le temps de dépolarisation associé au spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  est beaucoup plus long que celui du spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$ , le processus d'initialisation peut également être réalisé en deux étapes. Par exemple, le spin du  $^{13}\text{C}$  peut d'abord être initialisé en utilisant une séquence avec trois impulsions  $\pi$  de durée égale  $4 \mu\text{s}$ . Puis, comme l'écart hyperfin du  $^{14}\text{N}$  ( $\mathcal{A}_N^{eh} \simeq 2,16 \text{ MHz}$ ) ne réclame pas une telle sélectivité en fréquence, ce spin peut être, dans un deuxième temps, initialisé en utilisant une impulsion  $\pi$  plus courte, typiquement de durée  $1,5 \mu\text{s}$ . Diminuer la longueur de la séquence de mesure projective permet de réaliser plus rapidement la lecture projective, conduisant à une augmentation des fidélités de la mesure [cf. Eq. (3.29)].

Le système étudié dans cette section est constitué d'un spin électronique couplé de manière cohérente à deux spins nucléaires, sur lesquels fonctionne la mesure projective. Les fidélités associées à cette mesure sont suffisamment élevées pour envisager, en théorie, l'implémentation de protocoles simples d'information quantique, tels que la correction de l'erreur d'un basculement de spin (*bit-flip code*) ou d'un retournement de phase (*phase-flip code*) [174]. La réalisation de tels protocoles nécessite cependant l'ajout d'un troisième spin nucléaire. Ceci apparaît délicat dans les échantillons ultrapurs d'abondance isotopique naturelle en carbone que nous utilisons. En effet, la largeur inhomogène des centres NV est de l'ordre de 250 kHz dans ces échantillons (cf. §2.1), ce qui limite fortement la détection de faibles couplages hyperfins avec des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  individuels, sur lesquels la mesure projective est plus facilement réalisable. Une solution pour diminuer cette largeur consiste à utiliser des échantillons de diamant ultrapurs, isotopiquement enrichis en  $^{12}\text{C}$  (cf. §1.2.2). Récemment, la lecture projective implémentée sur l'état d'un spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  et de deux spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  couplés à un centre NV dans un tel échantillon a été utilisée pour réaliser un algorithme de correction des erreurs de retournement de phase à trois bits quantiques [51].

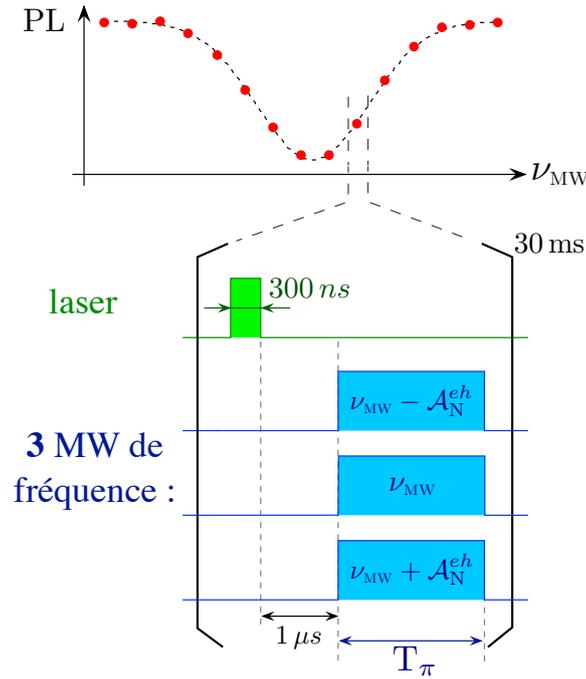
### 3.3 Mesure projective via la détection de spectres de résonance magnétique

Lors de la mesure projective réalisée à la partie précédente, le changement d'état du spin nucléaire de contrôle était détecté par la modification du niveau de fluorescence émis par le centre NV. Or, le basculement de ce spin nucléaire est également accompagné d'un changement de fréquence de transition instantanée du système. Si le temps de polarisation du spin nucléaire est suffisamment long devant le temps d'acquisition d'un spectre, alors la mesure de l'état du spin nucléaire peut s'effectuer en mesurant la fréquence de résonance magnétique du spin électronique du centre NV. Dans cette partie, nous allons ainsi utiliser le spin électronique du centre NV comme magnétomètre, pour sonder le champ hyperfin créé par des noyaux de  $^{13}\text{C}$ .

#### 3.3.1 Séquence de mesure expérimentale

La séquence d'impulsions destinée à suivre en temps réel l'évolution de l'état du spin nucléaire de contrôle par mesure spectrale est semblable à celle précédemment utilisée pour la mesure projective d'un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  individuel. Son principe est schématisé sur la Figure 3.19. Une impulsion laser, de durée 300 ns, sert d'initialisation et de lecture de l'état de spin électronique du centre NV. Un temps d'attente de 1  $\mu\text{s}$  est respecté après l'impulsion laser pour permettre la relaxation des populations depuis l'état métastable du centre NV. Ce délai est suivi de trois impulsions micro-ondes  $\pi$ . Leurs fréquences sont respectivement réglées à  $\nu_{\text{MW}} - \mathcal{A}_{\text{N}}^{eh}$ ,  $\nu_{\text{MW}}$  et  $\nu_{\text{MW}} + \mathcal{A}_{\text{N}}^{eh}$ , où  $\mathcal{A}_{\text{N}}^{eh} = 2,167$  MHz représente l'écart hyperfin produit par l'interaction entre le spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  et le spin électronique du centre NV.

Auparavant, les fréquences micro-ondes étaient fixes et résonantes sur les transitions hyperfines durant toute la durée de l'acquisition. Dorénavant, elles seront balayées autour des fréquences de résonance liées aux trois projections de spin du noyau de  $^{14}\text{N}$ . Cette méthode permet à la fois de s'affranchir de la dynamique propre à ce spin nucléaire et d'obtenir un contraste maximal de la raie de résonance. Cette séquence est répétée pendant 30 ms, au bout desquelles les fréquences des trois micro-ondes sont incrémentées de la même valeur, afin d'acquérir le point suivant. Le signal de photoluminescence du centre NV est enregistré pour chaque fréquence micro-onde  $\nu_{\text{MW}}$ . Les spectres de résonance magnétique présentés ici ont été enregistrés sur 15 points, avec un pas en fréquence d'environ 90 kHz. La durée nécessaire à l'acquisition d'un spectre individuel est ainsi d'environ une demi-seconde. Des séries de spectres sont enregistrés les uns après les autres, pour différentes amplitudes du champ magnétique statique externe, aligné parallèlement à l'axe du centre NV.

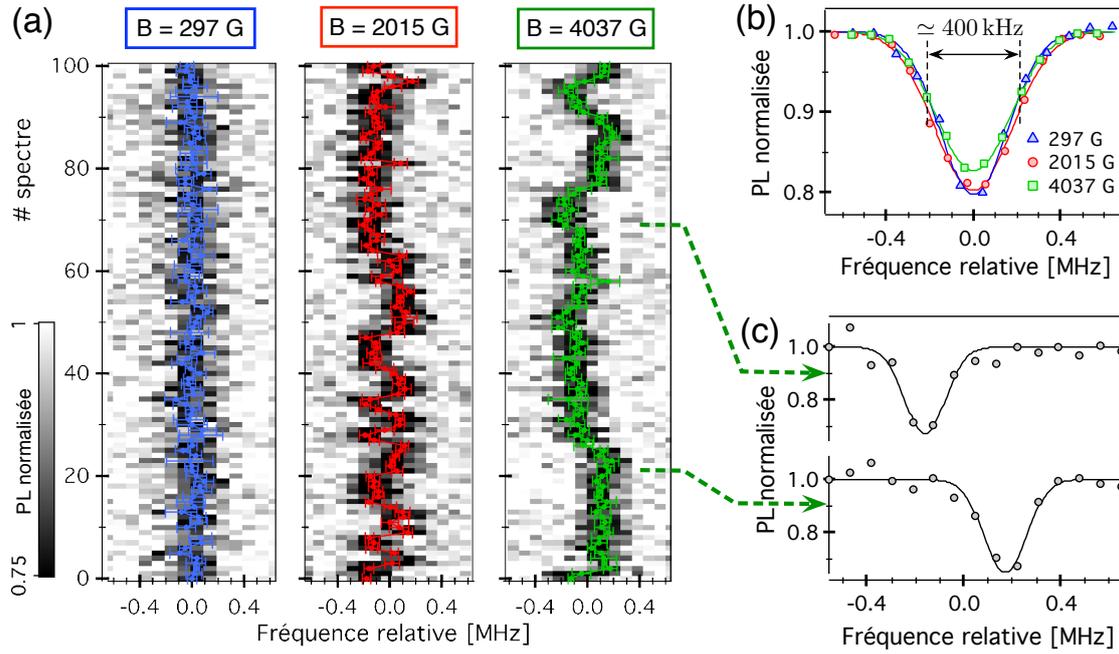


**FIGURE 3.19 :** Schéma de la séquence de mesure projective spectrale. Une impulsion laser sert à la fois de lecture et d'initialisation du spin électronique du centre NV. Un délai de  $1 \mu s$  est ensuite respecté pour permettre la relaxation des populations potentiellement restées dans l'état métastable. Trois impulsions micro-ondes  $\pi$ , de fréquences respectives  $\nu_{MW} - \mathcal{A}_N^{eh}$ ,  $\nu_{MW}$  et  $\nu_{MW} + \mathcal{A}_N^{eh}$ , où  $\mathcal{A}_N^{eh}$  est l'écart hyperfin lié au spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  du centre NV sont enfin appliquées sur le centre NV. Pour chaque fréquence micro-onde  $\nu_{MW}$ , le signal de photoluminescence émis par le centre est enregistré en répétant cette séquence pendant 30 ms.

### 3.3.2 Sauts quantiques dans le spectre

Cette méthode de mesure spectrale est dans un premier temps testée sur le centre NV de la section précédente (cf. §3.2.2), couplé à un  $^{13}\text{C}$  présentant un écart hyperfin de  $\mathcal{A}_C^{eh} \simeq 220 \text{ kHz}$ . Pour trois amplitudes de champ magnétique statique, 297 G, 2015 G et 4037 G, un ensemble de 650 spectres sont enregistrés les uns après les autres, en utilisant des impulsions  $\pi$  de durée égale à  $3 \mu s$ .

La Figure 3.20 (a) présente des spectres typiques normalisés, arrangés sous forme matricielle. Chaque ligne représente un spectre de résonance individuel. Le signal de fluorescence du centre NV est tracé en fonction de la fréquence micro-onde relative centrée par rapport à la position moyenne de la raie de résonance. Celle-ci est extraite de somme normalisée de tous les spectres individuels, affichée sur la Figure 3.20 (b). Les largeurs à mi-hauteur des sommes totales sont mesurées par un ajustement gaussien et valent respectivement :  $366 \pm 14 \text{ kHz}$ ,  $419 \pm 12 \text{ kHz}$  et  $403 \pm 6 \text{ kHz}$ . Elles ne sont pas limitées par



**FIGURE 3.20 :** (a) Matrices représentant une série de spectres de résonance magnétique, enregistrés respectivement sous un champ magnétique statique de 297 G, 2015 G et 4037 G, appliqué parallèlement à l'axe du centre NV. Chaque ligne représente un spectre individuel, acquis sur 15 points, 30 ms/point, en utilisant des impulsions  $\pi$  de durée 4  $\mu$ s. Les courbes de couleurs indiquent le centre de la raie donné par ajustement gaussien de chaque spectre. Les barres d'erreurs donnent l'intervalle de confiance à 95 % des ajustements. (b) Sommes normalisées des 650 spectres individuels enregistrés pour les trois configurations de champ magnétique. La largeur à mi-hauteur de la raie totale est d'environ 400 kHz. (c) Exemples de spectres individuels enregistrés à 4037 G, correspondant à la détection d'un champ hyperfin, suivant l'axe  $z$  du centre NV, de signe négatif (courbe supérieure) ou positif (courbe inférieure). Les courbes sont ajustées par une fonction gaussienne.

la largeur fréquentielle de l'impulsion  $\pi$  :  $\Delta\nu_\pi \simeq 300$  kHz. Notons que le couplage hyperfin avec le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  n'est pas détecté sur les sommes des spectres de résonance magnétique [Figure 3.20 (b)].

Bien que les sommes totales normalisées soient semblables pour tous les champs magnétiques [Figure 3.20 (b)], le comportement de la position instantanée de la raie de résonance sur les spectres individuels varie fortement suivant l'amplitude du champ magnétique externe. Pour un champ magnétique  $B = 297$  G, la position de la raie de résonance fluctue autour de la fréquence nulle. Par contre, à plus fort champ, la raie saute entre deux positions, situées à plus ou moins une centaine de kHz de part et d'autre de la fréquence nulle. La Figure 3.20 (c) montre deux spectres individuels typiques, présentant une raie de résonance positionnée soit dans la partie gauche ou soit dans la partie droite du spectre, associée respectivement à la mesure d'un champ hyperfin négatif et positif selon l'axe  $z$

du centre NV.

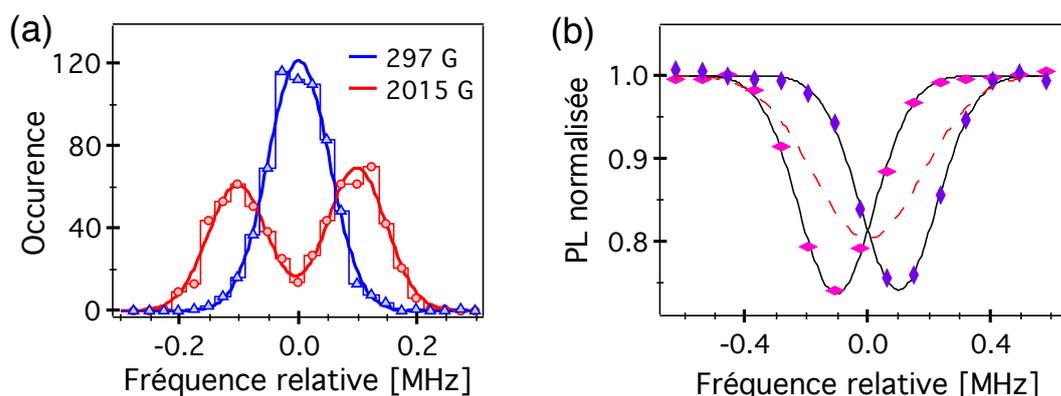
Ces sauts quantiques de la raie de résonance magnétique du centre NV sont la marque d'une mesure projective réalisée sur le spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  couplé au centre NV. Cependant, à l'instar de la section précédente, cette mesure projective est imparfaite car l'interaction hyperfine non-diagonale entre les deux spins limite le temps de relaxation du  $^{13}\text{C}$  lors de la répétition de la séquence (cf. §3.2.4). A faible champ, le temps caractéristique de relaxation du spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  est bien inférieur au temps nécessaire pour acquérir un spectre individuel. La raie de résonance mesurée correspond donc à la moyenne de deux raies centrées en  $\pm \mathcal{A}_C^{eh}/2 \simeq \pm 110$  kHz. Par contre, à plus fort champ, le temps de polarisation excède le temps de mesure et il devient alors possible d'observer, non plus une moyenne, mais la position instantanée de la raie de résonance sur un spectre individuel. En analogie avec la mesure projective via la détection du niveau de fluorescence du centre NV (cf. Figure 3.15), plus le champ magnétique augmente, et plus le temps associé à la relaxation du spin nucléaire augmente. Ce comportement explique que moins de sauts quantiques sont observés sur la matrice de spectres enregistrée à 4037 G, par rapport à celle enregistrée à 2015 G. Le couplage hyperfin avec le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  peut ainsi être détecté sur les spectres individuels alors qu'il est moyenné et inobservable sur le spectre total.

#### 3.3.3 Post-sélection des spectres

Afin d'obtenir des informations plus quantitatives, chaque spectre individuel, désigné par l'index  $i$ , est ajusté par une fonction gaussienne (cf Figure 3.20 (c)) :

$$\mathcal{G}_i(\nu_{\text{MW}}) = \mathcal{R}_0 - \mathcal{C}(i) \exp\left(-4 \ln(2) \left(\frac{\nu_{\text{MW}} - f(i)}{\Delta\nu(i)}\right)^2\right) \quad (3.39)$$

où  $\nu_{\text{MW}}$  désigne la fréquence micro-onde. Le taux de photoluminescence hors-résonance  $\mathcal{R}_0$  est fixé égal à la valeur moyenne sur l'ensemble de la série de spectres, tandis que le contraste  $\mathcal{C}(i)$ , la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu(i)$  et la position de la raie  $f(i)$  sont laissés comme paramètres libres de l'ajustement. Les positions des raies de résonance données par l'ajustement sont tracées en couleur sur les matrices de spectres de la Figure 3.20 (a). Les barres d'erreurs indiquent l'intervalle de confiance à 95% de l'ajustement. Ces incertitudes proviennent du bruit poissonien affectant les taux de fluorescence du centre NV. Les ajustements ne convergeant pas vers une solution physique, plus exactement, donnant pour résultat un contraste de raie négatif ou supérieur à 50 %, ainsi qu'une largeur de raie inférieure au pas en fréquence, ou supérieure à 1 MHz, sont automatiquement éliminés. En pratique, cela revient à éliminer  $\sim 2\%$  des spectres enregistrés.



**FIGURE 3.21 :** (a) Histogrammes de la distribution des positions des raies de résonance issues des ajustements des spectres individuels à 297 G (courbe bleue) et à 4037 G (courbe rouge), ajustés respectivement par une et deux fonctions gaussiennes. L'écart entre les deux maxima de la distribution à 2015 G, de  $201 \pm 3$  kHz, est lié à l'écart hyperfin associé au couplage avec le spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$ . Les fréquences sont centrées par rapport au milieu des deux distributions. (b) Sommes normalisées obtenues en post-sélectionnant les spectres mesurant un champ hyperfin effectif de signe négatif (losanges roses) ou positif (losanges violets), possédant une largeur à mi-hauteur effective de  $292 \pm 6$  kHz et de  $295 \pm 5$  kHz et un contraste de  $26,3 \pm 0,6$  % et de  $25,8 \pm 0,5$  %. L'ajustement gaussien de la somme totale est tracé en pointillés rouges pour comparaison.

### Distributions de l'emplacement de la raie de résonance

Les histogrammes des distributions des positions des raies de résonance sont affichés sur la Figure 3.21 (a) pour les champs magnétiques de  $B = 297$  G et de  $B = 2015$  G. L'allure des distributions corrobore les observations qualitatives sur les matrices de spectres de la Figure 3.20 (a). En faible champ, la distribution de l'emplacement des raies de résonance est bien représentée par une loi normale. Par contre, à  $B = 2015$  G, la distribution se scinde en deux parties. En première approximation, elle peut être considérée comme égale à la somme de deux distributions normales dont la différence des moyennes est égale à l'écart hyperfin lié au spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  couplé au centre NV. L'ajustement de l'histogramme par deux fonctions gaussiennes donne une séparation de  $201 \pm 3$  kHz. Cette fréquence est en accord avec l'écart hyperfin mesuré par la méthode des franges de Ramsey [ $\mathcal{A}_C^{eh} = 220 \pm 10$  kHz, voir Figure 3.11 (b)]. Notons que la mesure de l'écart hyperfin à partir de l'histogramme des positions des raies de résonance peut néanmoins sous-estimer cette valeur, car les basculements du spin nucléaire pendant l'acquisition des spectres ont tendance à moyenniser les deux distributions normales et donc à rapprocher les maxima des deux distributions.

#### Post-sélection suivant le signe du champ hyperfin mesuré

A partir des mesures des positions des raies de résonance, il est possible de post-sélectionner les spectres individuels suivant l'emplacement de leur raie de résonance. La Figure 3.21 (b) affiche les résultats de la post-sélection des spectres enregistrés à  $B = 2015$  G, en discriminant les spectres selon le signe de la projection du champ hyperfin suivant l'axe  $z$  du centre NV. La raie de gauche est obtenue en additionnant tous les spectres pour lesquels la fréquence de résonance relative est négative, et réciproquement pour la raie de droite, qui correspond à la post-sélection des spectres possédant une fréquence de résonance relative positive. L'ajustement gaussien de la somme de tous les spectres, c'est-à-dire sans post-sélection, est tracé en ligne pointillée pour comparaison.

La post-sélection a plusieurs conséquences sur l'allure des spectres. Premièrement, elle affine les raies de résonance. Les largeurs à mi-hauteur des spectres post-sélectionnés sont respectivement de  $292 \pm 6$  kHz et  $295 \pm 5$  kHz, ce qui correspond à la largeur fréquentielle des impulsions  $\pi$  de  $3 \mu\text{s}$  utilisées pour la spectroscopie. De plus, le contraste des raies post-sélectionnées s'accroît. Il atteint  $26,3 \pm 0,5$  % et  $25,8 \pm 0,4$  % respectivement, en comparaison du contraste de la raie totale qui est de  $19,7 \pm 0,4$  %. L'écart fréquentiel entre les deux raies de post-sélection est de  $203 \pm 5$  kHz, correspondant à l'écart hyperfin lié au spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$ . La post-sélection permet ainsi de mettre en évidence de façon très claire le couplage hyperfin avec le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ , lequel est inobservable sur le spectre total.

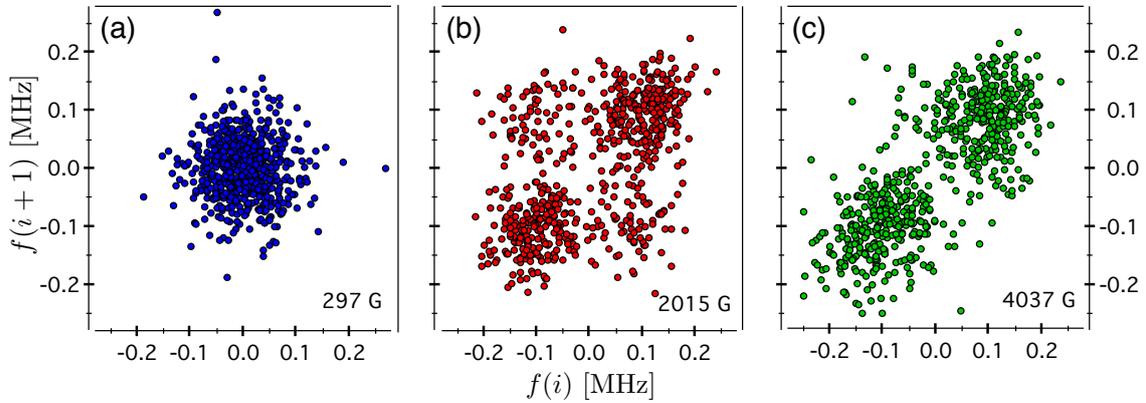
Cette post-sélection, basée sur le signe de la projection sur l'axe  $z$  du centre NV, du champ hyperfin généré par le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ , permet de préparer, par mesure projective, le spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  dans l'état  $|\uparrow\rangle$  ou  $|\downarrow\rangle$ . Les fidélités de lecture et d'initialisation de cette mesure pourraient être obtenues par un raisonnement analogue à celui suivi à la section précédente (voir §3.2.3). Cependant, nous n'avons pas choisi de les calculer et avons plutôt opté pour l'étude des corrélations entre les mesures successives du champ hyperfin ressenti par le centre NV.

#### 3.3.4 Différents régimes de corrélations de mesure

##### Corrélations entre mesures consécutives

L'étude des corrélations entre les mesures successives des fréquences de résonance instantanées du centre NV permet de distinguer trois régimes différents de corrélations. Les distributions des mesures consécutives pour les trois champs magnétiques sont tracées à la Figure 3.22. La fréquence de résonance  $f(i+1)$  du spectre  $(i+1)$  est tracée en fonction de la fréquence de résonance  $f(i)$  du spectre  $(i)$  enregistré juste avant. En faible champ magnétique, la distribution s'apparente à une distribution gaussienne, centrée en zéro, signe de l'absence de corrélation entre deux mesures successives. Par contre, en

augmentant le champ magnétique, les corrélations entre mesures successives commencent à apparaître. A  $B = 2015$  G, la distribution est concentrée sur les quatre coins d'un carré de côté  $\sim \mathcal{A}_C^{eh}$ , car la raie de résonance peut désormais osciller entre deux positions situées aux alentours de  $\pm \mathcal{A}_C^{eh}/2$ . Il s'agit d'un régime de faibles corrélations : entre deux mesures successives, la raie de résonance reste en majorité à la même position, mais a cependant une probabilité non négligeable de sauter vers l'autre position. A  $B = 4037$  G, la distribution est localisée en deux zones selon la diagonale, caractéristique d'un régime de fortes corrélations<sup>9</sup>. En effet, en augmentant le champ magnétique, puisque le temps de polarisation du  $^{13}\text{C}$  s'accroît également, la probabilité que le système change d'état entre deux mesures successives s'affaiblit, d'où la disparition des évènements centrés autour des deux autres coins du carré.



**FIGURE 3.22 :** Distribution des fréquences de résonance  $f(i)$  des spectres individuels consécutifs pour les trois configurations de champ magnétique. Trois régimes différents de corrélations entre les mesures consécutives sont observés : absence de corrélation à 297 G, faibles corrélations à 2015 G et fortes corrélations à 4037 G.

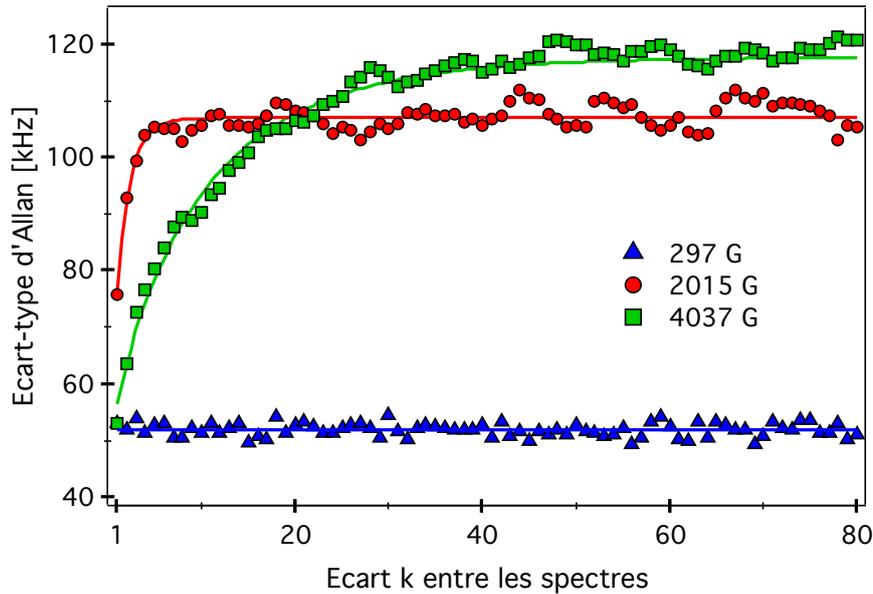
### Variance d'Allan

Afin d'étudier les corrélations, à plus long terme, entre les mesures des fréquences de résonance des spectres individuels, nous utilisons la variance d'Allan. Nommée d'après son inventeur [180], cette variance est couramment utilisée pour caractériser la stabilité en fréquence des horloges atomiques [181]. Elle est définie à partir de l'ensemble des fréquences de résonance mesurées  $\{f(i)\}$  selon la formule :

$$\Delta_{\text{Allan}}(k) = \frac{1}{2} \left\langle [f(i) - f(i+k)]^2 \right\rangle \quad (3.40)$$

où  $\langle \dots \rangle$  dénote la moyenne sur l'ensemble des mesures. A un facteur additionnel près, la variance d'Allan est proportionnelle à la fonction d'auto-corrélation du signal, et renseigne

9. Ce cas est analogue à celui de la Figure 3.13.



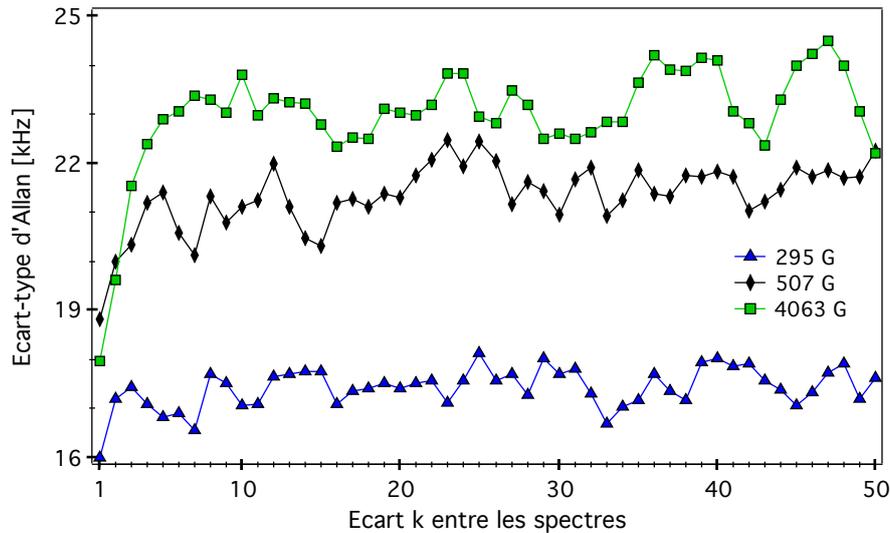
**FIGURE 3.23** : Ecarts-type d'Allan calculés sur les fréquences de résonance des spectres individuels, pour les champs magnétiques de 297 G (courbe bleue), 2015 G (courbe rouge) et 4037 G (courbe verte).

en plus sur l'amplitude absolue des fluctuations du signal.

En pratique, nous calculons l'écart-type d'Allan, défini comme la racine carrée de la variance d'Allan :  $\sigma_{\text{Allan}} = \sqrt{\Delta_{\text{Allan}}}$ . Il est tracé sur la Figure 3.23 pour les trois configurations de champ magnétique statique précédemment utilisées. A  $B = 297$  G, l'écart-type d'Allan est globalement constant : aucune corrélation n'est observée entre les différentes mesures des fréquences de résonance. Par contre, à plus fort champ, l'écart-type d'Allan augmente dans un premier temps, puis sature, indiquant l'absence de corrélation entre les mesures temporellement lointaines. En première approximation, et au bruit de mesure près, l'écart-type d'Allan doit saturer à la moitié de l'écart hyperfin  $\sigma_{\text{Allan}} = \mathcal{A}_C^{eh}/2$  quand le temps de mesure est négligeable devant le temps de polarisation du  $^{13}\text{C}$ . Les courbes de la Figure 3.23 sont ajustées par des fonctions exponentielles, mais le comportement réel est plus complexe. Un modèle théorique, prenant en compte la valeur de l'écart hyperfin, le temps de relaxation du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  lors de la mesure spectrale, ainsi que le temps de mesure, est en cours d'élaboration pour analyser plus précisément ce comportement de l'écart-type d'Allan.

### Corrélations du bain de spins ?

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés uniquement à la dynamique d'un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  individuel fortement couplé, autrement dit, dont le couplage est supérieur



**FIGURE 3.24 :** Ecarts-type d'Allan calculés à partir des fréquences de résonance d'un centre NV ne présentant pas de couplage fort avec un  $^{13}\text{C}$ , enregistrées aux champs magnétiques de 295 G (courbe bleue), 507 G (courbe noire) et 4063 G (courbe verte).

à la largeur inhomogène du centre NV. La mesure projective spectrale fonctionne sur le  $^{13}\text{C}$  étudié car son temps de polarisation est suffisamment long pour permettre l'acquisition de spectres de résonance magnétique. Or nous avons vu, à la section précédente, qu'à fort champ magnétique, les temps de polarisation seraient en général plus longs pour les  $^{13}\text{C}$  faiblement couplés (cf. §3.2.4). A l'échelle du temps d'acquisition des spectres, il est donc possible que la dynamique de certains  $^{13}\text{C}$  du bain de spins soit affectée par la mesure projective spectrale. Notamment, si certains  $^{13}\text{C}$  sont *gelés* dans un état par cette mesure, alors la fréquence de résonance du centre NV peut évoluer d'un spectre à l'autre. La faible valeur de ce déplacement spectral, inférieure à la largeur inhomogène du centre NV, rend difficile son observation. En particulier, le bruit de mesure, conséquence d'une acquisition nécessairement *rapide* des spectres, complique cette détection. Cependant, une analyse statistique sur un grand nombre de mesures pourrait permettre de mettre en évidence une dynamique du bain de spins propre à chaque champ magnétique et à chaque centre NV.

Nous avons donc étudié un centre NV ne présentant, dans son spectre de résonance magnétique, aucun couplage hyperfin avec un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ . La séquence de mesure projective spectrale a été implémentée en utilisant des impulsions  $\pi$  de  $4 \mu\text{s}$ , sur 15 points et un temps de mesure de 30 ms par point. 600 spectres individuels ont été enregistrés à 295 G, 507 G et 4063 G. L'écart-type d'Allan calculé sur les positions des fréquences de résonance de ces spectres est tracé, pour ces trois champs magnétiques, sur la Figure 3.24. Ce comportement est similaire à celui observé sur le centre NV précédent [cf. Figure 3.23]. A environ 300 G, aucune corrélation n'est observée entre les fréquences de résonance du

centre NV, tandis qu'en augmentant le champ magnétique, un décrochement est constaté dans l'écart-type d'Allan, indiquant la présence de faibles corrélations dans les positions des raies de résonance. Ce même type de comportement est reproductible sur d'autres centres NV.

La détection de spectres de résonance magnétique du spin électronique du centre NV est une autre manière de réaliser une mesure projective permettant d'initialiser les spins nucléaires. Cette technique pourrait être étendue aux spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  formant le bain du centre NV et permettre une étude dynamique des interactions entre le spin électronique et un ensemble de spins nucléaires. Nous sommes actuellement en train de terminer cette étude et d'élaborer un modèle théorique pour décrire le comportement de la variance d'Allan avec l'augmentation du champ magnétique statique appliqué sur le centre NV.

## Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter trois techniques d'initialisation de spins nucléaires individuels de  $^{13}\text{C}$ . La première repose sur la polarisation du spin électronique du centre NV par pompage optique, associée à l'exploitation d'un anti-croisement créé par l'interaction hyperfine et mélangeant les états de spins électronique et nucléaire. Les deux dernières méthodes reposent sur une mesure projective des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  en utilisant le spin électronique du centre NV comme bit quantique auxiliaire de mesure. Ce type de mesure pourrait être mis à profit pour implémenter des boucles de rétroaction quantiques permettant de maintenir les spins nucléaires dans un état donné.

Ces méthodes d'initialisation ne s'appliquent *a priori* qu'aux  $^{13}\text{C}$  fortement couplés au centre NV, c'est-à-dire dont l'écart hyperfin est supérieur à la largeur inhomogène des centres NV. Cependant, nous venons de voir dans la partie précédente que la mesure projective spectrale pourrait être étendue à l'étude des interactions avec des  $^{13}\text{C}$  faiblement couplés, appartenant au bain de spins du centre NV. Dans le prochain chapitre, nous allons nous focaliser sur ce bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  et étudier les phénomènes de décohérence des centres NV dans les échantillons de diamants ultrapurs.

# Décohérence du centre NV induite par un bain de spins nucléaires

## Sommaire

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>4.1</b> | <b>Modélisation du mécanisme de décohérence en champ magnétique</b>        | <b>121</b> |
| 4.1.1      | Expression du signal de précession libre                                   | 122        |
| 4.1.2      | Comparaison des régimes de faible champ et de fort champ magnétique        | 128        |
| <b>4.2</b> | <b>Exaltation du temps de cohérence en régime de fort champ magnétique</b> | <b>131</b> |
| 4.2.1      | Méthodes de simulation   | 132        |
| 4.2.2      | Mesures expérimentales et résultats des simulations                        | 133        |
| <b>4.3</b> | <b>Partition du bain de spins</b>  | <b>137</b> |
| 4.3.1      | Partition du bain par coquilles  | 137        |
| 4.3.2      | Partition du bain en cônes   | 139        |

---

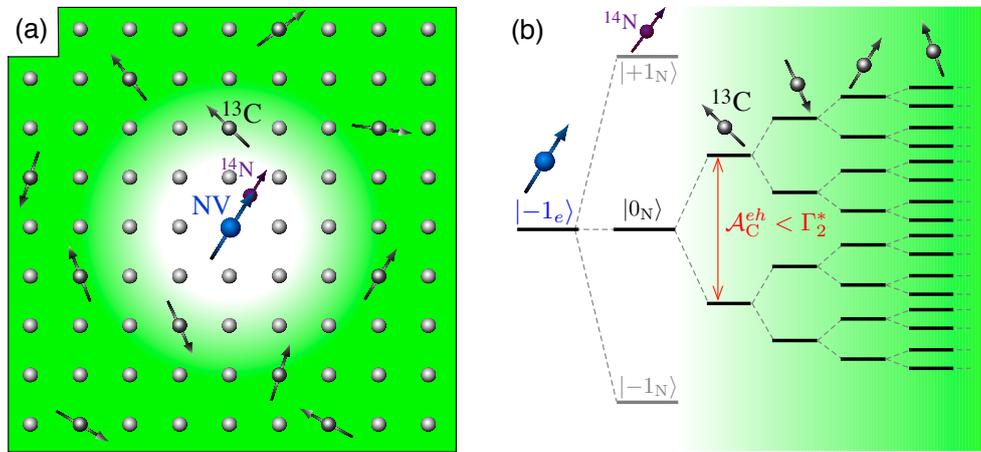
## Introduction

La protection des systèmes quantiques individuels vis-à-vis des perturbations inévitables de leur environnement est un point clef pour leur utilisation en information quantique [6, 8, 174]. En effet, lors de la réalisation d'un algorithme quantique, les interactions non-contrôlées d'un système quantique avec son environnement peuvent modifier voir détruire son état, conduisant à des sources d'erreurs. La compréhension et le contrôle des mécanismes à l'origine de la décohérence des systèmes quantiques est importante d'un point de vue fondamental, mais également crucial pour les applications en information quantique.

Comme nous l'avons vu au premier chapitre (§1.2.2), le temps de cohérence de l'état de spin électronique associé au centre NV dépend de la pureté de la matrice de diamant hôte. Bien que la matrice de diamant fournisse un environnement protecteur vis-à-vis des phonons, elle n'est néanmoins pas exempte d'impuretés de spins, qui perturbent les états quantiques des centres NV. Dans les échantillons de diamant ultrapurs, possédant une concentration en azote de l'ordre de 1 ppb [partie par milliard], le temps de cohérence

#### 4. Décohérence du centre NV induite par un bain de spins nucléaires

des centres NV est limité par les interactions non-contrôlées avec les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  disséminés aléatoirement dans la matrice de diamant, comme symbolisé sur la Figure 4.1 (a). En effet, chaque centre NV est couplé par interaction hyperfine avec les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  présents dans son environnement. Contrairement aux cas étudiés aux chapitres 2 et 3, nous considérons maintenant des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  qui ne sont pas isolables individuellement par les techniques de détection précédemment employées, d'où le terme de *bain de spins* les désignant [cf. Figure 4.1 (b)]. Ce bain évolue de manière aléatoire au cours du temps, en produisant un champ magnétique fluctuant, qui détruit les cohérences associées au spin électronique du centre NV.



**FIGURE 4.1 :** (a) Représentation symbolique du spin électronique du centre NV en interaction avec un bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  à l'origine de la limitation du temps de cohérence de ses états de spin électronique. Les spins nucléaires dont l'interaction hyperfine excède le taux de décohérence, comme le spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  et les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  étudiés aux chapitres précédents, ne contribuent pas à cette limitation et nous allons considérer qu'ils se trouvent dans une sphère de cohérence représentée par le cercle blanc. (b) Schéma des couplages hyperfins du centre NV avec des spins nucléaires voisins. Les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  possédant un écart hyperfin inférieur à la largeur inhomogène du centre NV sont considérés comme appartenant au bain de spins.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux processus de décohérence des centres NV dans les échantillons de diamant massif ultrapurs, induits par les interactions avec un bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ . Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés en étroite collaboration avec l'équipe de Jeronimo Maze, basée à la Pontificia Universidad Católica de Chile, à Santiago du Chili. Les mesures expérimentales ont été effectuées à Cachan, tandis que la modélisation théorique et les simulations ont été exécutées à Santiago.

La première partie du chapitre sera dédiée à la modélisation théorique des interactions du centre NV avec les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  du bain (§4.1). La deuxième partie sera consacrée à l'étude du phénomène d'exaltation du temps de cohérence  $T_2^*$  des centres NV lorsque l'amplitude d'un champ magnétique statique externe augmente (§4.2). Enfin, la dernière partie sera dédiée à l'étude des contributions à la décohérence du spin électronique du centre NV des différents spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  du bain, suivant leurs emplacements dans la matrice de diamant (§4.3).

## 4.1 Modélisation du mécanisme de décohérence en champ magnétique

Le système est constitué par un spin central, associé au spin électronique d'un centre NV individuel, couplé à un bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ . Cette partie sera consacrée à l'établissement des équations décrivant la dynamique de ce système en présence d'un champ magnétique statique externe.

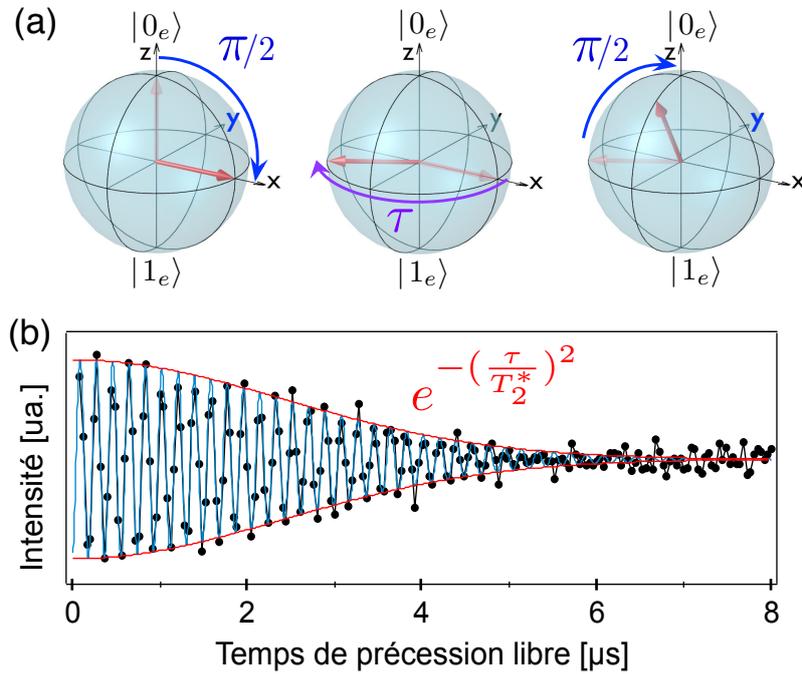


FIGURE 4.2 : (a) Représentation dans la sphère de Bloch de la séquence de franges de Ramsey (cf. §1.2.1). (b) Signal de précession libre enregistré sur un centre NV individuel, au croisement de niveaux dans l'état excité.

La décohérence des centres NV sera mesurée en enregistrant un signal de précession

libre, via l'implémentation d'une séquence de franges de Ramsey. La Figure 4.2 (a) reproduit la représentation, vue au premier chapitre, de cette séquence dans la sphère de Bloch. Nous renvoyons le lecteur au paragraphe 1.2.1 pour des informations plus détaillées sur la séquence de franges de Ramsey. Un signal typique de précession libre enregistré sur un centre NV unique est proposé sur la Figure 4.2 (b). La fréquence d'oscillations du signal est égale au désaccord entre la fréquence de transition du centre NV et la fréquence micro-onde utilisée pour créer les impulsions  $\pi/2$ . L'amortissement des oscillations suit une loi gaussienne de temps caractéristique  $T_2^*$ . Nous allons voir dans le prochain paragraphe comment ce comportement gaussien, ainsi que la valeur du temps de cohérence  $T_2^*$ , peuvent être décrits formellement en fonction des paramètres du système.

#### 4.1.1 Expression du signal de précession libre

Le signal de précession libre d'un centre NV est obtenu à partir de la séquence des franges de Ramsey, répétée un grand nombre de fois. Or le bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  environnant le centre NV change aléatoirement d'état au cours du temps. Le signal de précession libre à la fin de l'acquisition est donc issu d'une moyenne temporelle sur l'ensemble des différentes configurations dans lesquelles s'est trouvé le système au cours de l'enregistrement.

En utilisant le principe ergodique, et en supposant que le temps total d'acquisition est suffisamment long pour que toutes les configurations du bain soient réalisées, le signal de précession libre peut donc être considéré comme identique à celui d'un centre NV, soumis à un bain de spins se trouvant dans un mélange statistique d'états. Le signal de précession libre peut ainsi être interprété comme la probabilité de retrouver l'état initial  $|0_e\rangle$  du centre NV au bout d'une évolution moyenne du système pendant un temps  $\tau$ , et s'exprimer formellement suivant l'expression :

$$s(\tau) = \text{Tr}_{\text{bain}}[\langle 0_e | \hat{\rho}(\tau) | 0_e \rangle] \quad (4.1)$$

où  $\hat{\rho}(\tau)$  est la matrice densité décrivant l'état du système total, comprenant le spin électronique du centre NV et le bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ . La trace réduite est effectuée sur le sous-espace associé aux états du bain de spins nucléaires.

Le spin électronique du centre NV est initialement préparé dans l'état  $|0_e\rangle$ . En supposant l'absence de corrélation à  $t = 0$  entre le spin central et le bain, l'état initial du système total est alors représenté par la matrice densité :

$$\hat{\rho}(0) = |0_e\rangle\langle 0_e| \otimes \hat{\rho}_{\text{bain}}(0), \quad (4.2)$$

où  $\hat{\rho}_{\text{bain}}$  représente l'état statistique du bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ . La matrice densité décrivant l'état du bain à l'instant initial peut s'écrire comme le produit tensoriel des matrices densités associées à chaque spin nucléaire  $k$  de  $^{13}\text{C}$  du bain :

$$\hat{\rho}_{\text{bain}}(0) = \prod_k \hat{\rho}^{(k)}(0)^\otimes. \quad (4.3)$$

Si aucun des  $^{13}\text{C}$  du bain n'est initialement polarisé, alors  $\forall k, \hat{\rho}^{(k)} = \mathbb{1}/2$ .

L'état du système, à la fin de la séquence de franges de Ramsey, est donné par l'expression :

$$\hat{\rho}(\tau) = \hat{U}_{\text{T}}(\tau)\hat{\rho}(0)\hat{U}_{\text{T}}^\dagger(\tau), \quad (4.4)$$

où  $\hat{U}_{\text{T}}(\tau)$  désigne l'opérateur évolution du système pendant la séquence totale. En négligeant la durée des impulsions  $\pi/2$  devant la durée de précession libre, les rotations du spin électronique peuvent être considérées comme instantanées et cet opérateur d'évolution se développe alors sous la forme :

$$\hat{U}_{\text{T}}(\tau) = \hat{R}(\frac{\pi}{2})\hat{U}(\tau)\hat{R}(\frac{\pi}{2}), \quad (4.5)$$

où l'opérateur  $\hat{R}(\frac{\pi}{2})$  représente l'action d'une impulsion  $\pi/2$  instantanée sur le spin central, et  $\hat{U}(\tau)$  est l'opérateur d'évolution du système total pendant la durée de précession libre. L'opérateur de rotation transforme l'état  $|0_e\rangle$  du centre NV en la superposition d'états  $|+\rangle = (|0_e\rangle + |-1_e\rangle)/\sqrt{2}$ , et son action est décrite par la matrice :

$$(\hat{R}(\frac{\pi}{2})) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

L'opérateur d'évolution  $\hat{U}(\tau)$  s'exprime en fonction de l'hamiltonien  $\hat{\mathcal{H}}$  du système pendant le temps d'attente  $\tau$ , selon la formule :  $\hat{U}(\tau) = e^{-i\hat{\mathcal{H}}\tau}$ .

### **Hamiltonien du système pendant le temps de précession**

L'hamiltonien du système total peut être décomposé en trois termes :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{\mathcal{H}}_{\text{bain}} + \hat{\mathcal{H}}_{e-\text{bain}}, \quad (4.7)$$

représentant respectivement les interactions associées au spin électronique du centre NV, celles liées au bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  et leurs interactions mutuelles. Afin de simplifier les équations, les opérateurs seront considérés homogènes à des pulsations ou fréquence angulaire.

#### 4. Décohérence du centre NV induite par un bain de spins nucléaires

En présence d'un champ magnétique statique  $\mathbf{B}$  et en négligeant l'effet de contraintes transverses (cf. §2.1.2), ces opérateurs se développent sous les formes :

$$\hat{\mathcal{H}}_e = D\hat{S}_z^2 + \gamma_e \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (4.8)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{bain}} = \sum_k \gamma_n \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(k)} + \sum_{k<l} \hat{\mathbf{I}}^{(k)} \cdot \underline{\underline{\mathcal{C}}}^{(kl)} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(l)}, \quad (4.9)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{e\text{-bain}} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \underline{\underline{\mathcal{A}}}^{(k)} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(k)}. \quad (4.10)$$

L'axe du centre NV est pris suivant la direction  $z$ ,  $D$  est la constante d'interaction spin-spin,  $\gamma_e$  et  $\gamma_n$  sont respectivement les rapports gyromagnétiques du spin électronique du centre NV et des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ ,  $\underline{\underline{\mathcal{C}}}^{(kl)}$  représente le tenseur d'interaction dipole-dipole entre les spins nucléaires  $k$  et  $l$  du bain, et  $\underline{\underline{\mathcal{A}}}^{(k)}$  est le tenseur de l'interaction hyperfine entre le spin nucléaire  $k$  et le spin électronique du centre NV. Les sommes portent sur tous les spin nucléaires de  $^{13}\text{C}$  du bain.

#### Interactions dominantes

L'intensité des interactions dipolaires entre spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  atteint au maximum 2 kHz pour des spins nucléaires situés sur deux sites adjacents [103]. Or, les temps de cohérence dans les diamants ultrapurs d'abondance naturelle en  $^{13}\text{C}$  n'excèdent pas quelques micro-secondes (cf. §1.2.1). Nous pouvons donc négliger la dynamique lente des interactions dipolaires internes au bain de spins nucléaires.

De plus, le champ magnétique sera considéré comme parfaitement aligné suivant l'axe du centre NV. La forte composante d'interaction spin-spin permet d'effectuer l'approximation séculaire sur le spin électronique : les termes proportionnels aux opérateurs  $\hat{S}_x$  et  $\hat{S}_y$  seront donc également négligés.

Ainsi, pour un champ magnétique pointant selon l'axe  $z$  du centre NV, l'hamiltonien du système peut se réécrire sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = D\hat{S}_z^2 + \gamma_e \mathbf{B} \hat{S}_z + \sum_k \gamma_n \mathbf{B} \hat{I}_z^{(k)} + \hat{S}_z \sum_k \mathbf{A}^{(k)} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(k)}, \quad (4.11)$$

où le tenseur hyperfin a été réduit à un vecteur  $\mathbf{A}^{(k)} = (\mathcal{A}_{zx}^{(k)}, \mathcal{A}_{zy}^{(k)}, \mathcal{A}_{zz}^{(k)})$ . Nous retrouvons ici l'équation dérivée au chapitre 2 (cf. §2.2.1, Eq. (2.8)), étendue à un ensemble de spins nucléaires en interaction avec le centre NV. Nous allons considérer que les impulsions micro-ondes  $\pi/2$  sont résonantes sur la transition  $|0_e\rangle \rightarrow |-1_e\rangle$  de spin électronique. Le passage au référentiel tournant permet alors de réduire l'hamiltonien ci-dessus à ses deux derniers termes et de l'écrire ainsi :

$$\hat{\mathcal{H}}_{RT} = \sum_k \gamma_n \mathbf{B} \hat{I}_z^{(k)} + \sum_k \hat{S}_z \mathbf{A}^{(k)} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(k)}. \quad (4.12)$$

### Axes de précession des spins nucléaires

Il est intéressant de remarquer que l'hamiltonien du système est diagonal dans le sous-espace lié au spin électronique puisque seul l'opérateur de spin électronique  $\hat{S}_z$  intervient dans l'équation (4.12). Cet hamiltonien peut donc être réécrit en factorisant le terme associé au spin électronique et en faisant apparaître des hamiltoniens  $\hat{H}_{m_s}$  agissant dans le sous-espace associé aux états de spins du bain et conditionnés sur l'état du spin électronique  $m_s$ . L'hamiltonien du système complet peut donc se développer sous la forme réduite :

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{RT} &= \sum_{m_s=0}^{-1} |m_s\rangle\langle m_s| \otimes \hat{H}_{m_s} \\ &= |0_e\rangle\langle 0_e| \otimes \hat{H}_0 + |-1_e\rangle\langle -1_e| \otimes \hat{H}_{-1}.\end{aligned}\quad (4.13)$$

Les opérateurs conditionnels  $\hat{H}_0$  et  $\hat{H}_{-1}$  s'expriment selon l'expression :

$$\hat{H}_{m_s} = \sum_k \hat{H}_{m_s}^{(k)} = \sum_k \boldsymbol{\Omega}_{m_s}^{(k)} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(k)}, \quad (4.14)$$

avec  $m_s \in \{0, -1\}$  et où

$$\boldsymbol{\Omega}_{m_s}^{(k)} = \gamma_n \mathbf{B} + m_s \mathbf{A}^{(k)} \quad (4.15)$$

est le vecteur de Larmor du spin nucléaire  $k$ , dont la direction et la norme indiquent respectivement l'axe et la vitesse de précession du spin nucléaire, comme schématisé sur la Figure 4.3.

L'évolution du bain peut finalement être décrite comme le produit direct des opérateurs d'évolution de chaque spin nucléaire individuel :

$$\hat{U}_{m_s} = \prod_k \hat{U}_{m_s}^{(k)}, \quad \text{avec} \quad \hat{U}_{m_s}^{(k)} = e^{-i\hat{H}_{m_s}^{(k)}\tau}. \quad (4.16)$$

En reprenant les équations (4.1) et (4.5), le signal de précession libre peut se développer sous la forme :

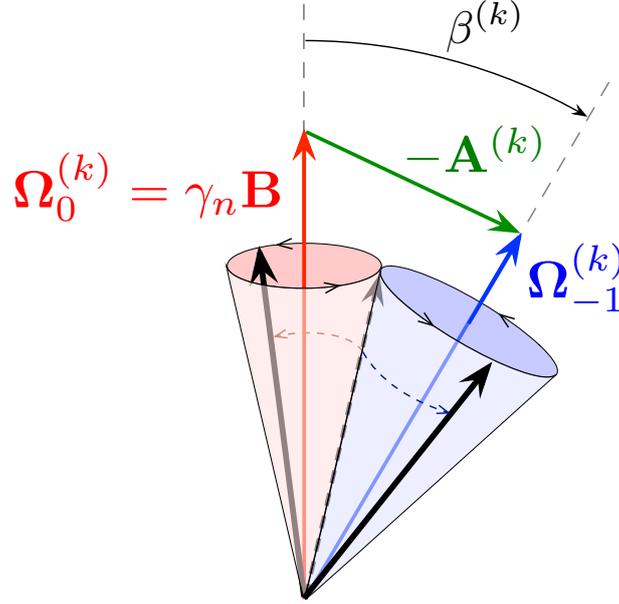
$$s(\tau) = \text{Tr}[\langle 0_e | \hat{R}(\frac{\pi}{2}) \hat{U}(\tau) \hat{R}(\frac{\pi}{2}) \{ |0_e\rangle\langle 0_e| \otimes \hat{\rho}_{\text{bain}} \} \hat{R}^\dagger(\frac{\pi}{2}) \hat{U}^\dagger(\tau) \hat{R}^\dagger(\frac{\pi}{2}) |0_e\rangle]. \quad (4.17)$$

On en déduit donc que :

$$s(\tau) = \text{Tr}[\langle - | \hat{U}(\tau) \{ |+\rangle\langle +| \otimes \hat{\rho}_{\text{bain}} \} \hat{U}^\dagger(\tau) |-\rangle], \quad (4.18)$$

avec  $|+\rangle = (|0_e\rangle + |-1_e\rangle)/\sqrt{2}$  et  $|-\rangle = (|0_e\rangle - |-1_e\rangle)/\sqrt{2}$ . Puis en développant cette expression à l'aide des équations (4.13) et (4.16), le signal de précession libre devient :

$$\begin{aligned}s(\tau) &= \frac{1}{4} \text{Tr}_{\text{bain}} [\hat{U}_0(\tau) \hat{\rho}_{\text{bain}} \hat{U}_0^\dagger(\tau) + \hat{U}_{-1}(\tau) \hat{\rho}_{\text{bain}} \hat{U}_{-1}^\dagger(\tau) \\ &\quad - \hat{U}_0(\tau) \hat{\rho}_{\text{bain}} \hat{U}_{-1}^\dagger(\tau) - \hat{U}_{-1}(\tau) \hat{\rho}_{\text{bain}} \hat{U}_0^\dagger(\tau)],\end{aligned}\quad (4.19)$$



**FIGURE 4.3** : Schéma représentant les deux vecteurs de Larmor  $\Omega_0^{(k)}$  et  $\Omega_{-1}^{(k)}$ , associés à la précession du spin nucléaire  $k$  de  $^{13}\text{C}$  du bain, suivant que le spin électronique du centre NV se trouve respectivement dans l'état  $|0_e\rangle$  ou  $|-1_e\rangle$ .  $\beta^{(k)}$  désigne l'angle entre les deux vecteurs de Larmor.

où  $\hat{U}_0(\tau)$  et  $\hat{U}_{-1}(\tau)$  sont respectivement les opérateurs conditionnels d'évolution du bain quand le spin électronique du centre NV est dans l'état  $|0_e\rangle$  ou l'état  $|-1_e\rangle$ , et sont définis par les équations (4.14) et (4.16).

En considérant qu'aucun des spins nucléaires du bain n'est polarisé, autrement dit  $\forall k$ ,  $\hat{\rho}_k = \frac{\mathbb{1}}{2}$ , l'expression du signal de précession libre se réduit à :

$$s(\tau) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \text{Re} \prod_k S^{(k)}(\tau), \quad (4.20)$$

où  $S^{(k)}(\tau)$  désigne la contribution du spin nucléaire  $k$  du bain au signal de précession libre, qui vaut :

$$S^{(k)}(\tau) = \text{Tr}_k[\hat{\rho}_k \hat{U}_{-1}^{(k)\dagger}(\tau) \hat{U}_0^{(k)}(\tau)]. \quad (4.21)$$

D'après les équations (4.15) et (4.16), et en exprimant l'opérateur correspondant au spin nucléaire  $k$  en fonction des matrices de Pauli :  $\hat{\mathbf{I}}^{(k)} = \hat{\boldsymbol{\sigma}}^{(k)}/2$ , l'opérateur d'évolution conditionnel associé au spin nucléaire  $k$  se développe sous la forme :

$$\hat{U}_{m_s}^{(k)} = \exp[-i(\boldsymbol{\Omega}_{m_s}^{(k)} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(k)})\tau] = \cos \frac{\Omega_{m_s}^{(k)}\tau}{2} - i(\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{(k)} \cdot \mathbf{u}_{m_s}^{(k)}) \sin \frac{\Omega_{m_s}^{(k)}\tau}{2} \quad (4.22)$$

où  $\Omega_{m_s}^{(k)}$  et  $\mathbf{u}_{m_s}^{(k)}$  sont respectivement la norme et le vecteur unitaire suivant la direction du vecteur de Larmor  $\Omega_{m_s}^{(k)}$ . Ainsi, le produit des deux opérateurs d'évolution se développe sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{U}_{-1}^{(k)\dagger}(\tau)\hat{U}_0^{(k)}(\tau) &= \cos \frac{\Omega_0^{(k)}\tau}{2} \cos \frac{\Omega_{-1}^{(k)}\tau}{2} - i(\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{(k)} \cdot \mathbf{u}_0^{(k)}) \cos \frac{\Omega_{-1}^{(k)}\tau}{2} \sin \frac{\Omega_0^{(k)}\tau}{2} \\ &\quad - i(\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{(k)} \cdot \mathbf{u}_{-1}) \cos \frac{\Omega_0^{(k)}\tau}{2} \sin \frac{\Omega_{-1}^{(k)}\tau}{2} \\ &\quad + (\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{(k)} \cdot \mathbf{u}_{-1})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{(k)} \cdot \mathbf{u}_0^{(k)}) \sin \frac{\Omega_0^{(k)}\tau}{2} \sin \frac{\Omega_{-1}^{(k)}\tau}{2}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Cette formule peut être développée en utilisant la propriété des matrices de Pauli : quels que soient les vecteurs  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{u}'$ ,  $(\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{(k)} \cdot \mathbf{u})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{(k)} \cdot \mathbf{u}') = \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}' + i\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{(k)} \cdot (\mathbf{u} \times \mathbf{u}')$ . De plus, puisque  $\hat{\rho}_k = \mathbb{1}/2$ , et que  $\forall \mathbf{u}, \text{Tr}[\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{u}] = 0$ , les termes proportionnels à  $\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{(k)}$  vont être éliminés par l'opération de trace.

### Expression du signal de précession libre

La contribution du spin nucléaire  $k$  du bain au signal de précession libre, s'écrit donc :

$$S^{(k)}(\tau) = \cos \frac{\Omega_0^{(k)}\tau}{2} \cos \frac{\Omega_{-1}^{(k)}\tau}{2} + (\mathbf{u}_0^{(k)} \cdot \mathbf{u}_{-1}^{(k)}) \sin \frac{\Omega_0^{(k)}\tau}{2} \sin \frac{\Omega_{-1}^{(k)}\tau}{2}. \quad (4.24)$$

En posant  $\beta^{(k)}$  comme l'angle entre les deux vecteurs de Larmor  $\Omega_0^{(k)}$  et  $\Omega_{-1}^{(k)}$ , cette équation peut se réécrire sous la forme :

$$S^{(k)}(\tau) = \cos \frac{(\Omega_0^{(k)} - \Omega_{-1}^{(k)})\tau}{2} + (\cos \beta^{(k)} - 1) \sin \frac{\Omega_0^{(k)}\tau}{2} \sin \frac{\Omega_{-1}^{(k)}\tau}{2}. \quad (4.25)$$

Le signal de précession libre du spin électronique du centre NV (cf. Eq. (4.1)) s'exprime donc finalement par :

$$s(\tau) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \prod_k \left( \cos \frac{(\Omega_0^{(k)} - \Omega_{-1}^{(k)})\tau}{2} + (\cos \beta^{(k)} - 1) \sin \frac{\Omega_0^{(k)}\tau}{2} \sin \frac{\Omega_{-1}^{(k)}\tau}{2} \right), \quad (4.26)$$

où le produit court sur tous les sites cristallins occupés par un  $^{13}\text{C}$ . L'expression des vecteurs de Larmor  $\Omega_0^{(k)}$  et  $\Omega_{-1}^{(k)}$ , associés au spin nucléaire  $k$  du bain, est donnée par l'équation (4.15), et  $\beta^{(k)}$  désigne l'angle entre ces deux vecteurs de Larmor [cf. Figure 4.3].

Chaque spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  contribue donc à un signal d'oscillations, dont les fréquences dépendent à la fois des composantes du tenseur hyperfin associé, et de l'amplitude du champ magnétique. Toutes ces contributions se multiplient pour donner le signal total. Cependant, puisque ces fréquences d'oscillations sont différentes, leurs battements conduisent à un phénomène de *brouillage*. Plus aucune oscillation n'est alors décelable

dans le signal de précession libre : le spin électronique du centre NV a alors perdu sa cohérence.

Afin de déterminer le temps caractéristique de décohérence du spin central, nous nous intéressons maintenant à l'enveloppe du signal de précession libre. D'après l'équation (4.20), cette enveloppe peut être définie comme le produit des contributions de chaque spin nucléaire  $k$  du bain, selon la formule :

$$E(\tau) = \text{Re} \prod_k S^{(k)}(\tau) \quad (4.27)$$

où le produit court sur tous les sites cristallins de la matrice de diamant occupés par un atome de  $^{13}\text{C}$ . Afin d'effectuer ce produit sur tous les sites de la matrice, nous définissons une variable aléatoire  $x_k = \{0, 1\}$ , de moyenne  $p$ , où  $p$  est la concentration en  $^{13}\text{C}$  de la matrice, pour indiquer la présence ( $x_k = 1$ ), ou l'absence ( $x_k = 0$ ) d'un  $^{13}\text{C}$  sur le site  $k$  de la matrice de diamant. Pour une configuration  $\{x_k\}$  particulière du bain de spins nucléaires, l'enveloppe du signal de précession libre peut s'écrire sous la forme :

$$E(\tau, \{x_k\}) = \text{Re} \prod_k [x_k S^{(k)}(\tau) + 1 - x_k]. \quad (4.28)$$

*Le produit court maintenant sur tous les sites cristallins de la matrice.* En supposant maintenant que les variables aléatoires  $x_j$  sont indépendantes, l'enveloppe moyenne du signal s'exprime sous la forme :

$$\bar{E}(\tau) = \text{Re} \prod_k [p S^{(k)}(\tau) + 1 - p], \quad (4.29)$$

où  $S^{(k)}$  est la contribution au signal de précession libre total du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  placé sur le site  $k$  de la matrice de diamant [cf. Eq. (4.25)]. Cette dernière équation sera utilisée par la suite pour analyser l'allure moyenne du signal de précession libre.

Nous discutons au prochain paragraphe des prédictions de ce modèle théorique pour deux régimes extrêmes de champ magnétique.

#### 4.1.2 Comparaison des régimes de faible champ et de fort champ magnétique

D'après l'équation (4.15), les vecteurs de Larmor associés au spin nucléaire  $k$  du bain, s'expriment sous la forme :

$$\boldsymbol{\Omega}_0^{(k)} = \gamma_n \mathbf{B} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\Omega}_{-1}^{(k)} = \gamma_n \mathbf{B} - \mathbf{A}^{(k)} \quad (4.30)$$

où  $\mathbf{B}$  est le champ magnétique appliqué suivant l'axe  $z$  du centre NV, et  $\mathbf{A}^{(k)}$  est la projection, sur l'axe  $z$ , du tenseur hyperfin du couplage du spin nucléaire  $k$  avec le spin central.

### Régime de faible champ magnétique

Dans la limite de faible champ, les expressions des vecteurs de Larmor des spins nucléaires du bain se simplifient. En considérant  $\mathbf{B} \simeq 0$ , alors, pour tous les spins nucléaires  $k$  du bain :  $\Omega_0^{(k)} \simeq 0$  et  $\Omega_{-1}^{(k)} \simeq -\mathbf{A}^{(k)}$ . Comme vu au chapitre 1 (cf. §1.2), les temps de cohérence  $T_2^*$  des centres NV dans les échantillons ultrapurs d'abondance isotopique naturelle en carbone sont de l'ordre de quelques  $\mu\text{s}$ , conduisant à des largeurs inhomogènes de raie de résonance d'environ 250 kHz (cf. §2.1). Nous supposons donc que les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  du bain contribuant à la décroissance de l'enveloppe du signal de précession libre possèdent des écarts hyperfins inférieurs à cette largeur inhomogène. Il est alors possible d'effectuer un développement limité au premier ordre en  $A^{(k)}\tau$  sur l'expression du signal de précession libre lié au spin nucléaire  $k$  du bain. En utilisant l'équation (4.25), ce signal de précession libre lié au spin nucléaire  $k$  peut ainsi s'écrire sous la forme approchée :

$$S^{(k)}(\tau) \sim \cos \frac{A^{(k)}\tau}{2} \sim 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{A^{(k)}\tau}{2} \right)^2 = 1 - \frac{1}{8} [A^{(k)}\tau]^2, \quad (4.31)$$

où  $A^{(k)}$  est la norme du vecteur hyperfin [cf. Eq. (4.11)]. De l'équation (4.29), nous déduisons que l'enveloppe du signal de précession libre total suit la loi approchée :

$$\begin{aligned} \bar{E}(\tau) &\sim \text{Re} \prod_k \left[ p \left( 1 - \frac{1}{8} [A^{(k)}\tau]^2 \right) + 1 - p \right] \\ &\sim \prod_k \left( 1 - \frac{p}{8} [A^{(k)}\tau]^2 \right)^2 \\ &\sim e^{-(\tau/T_{2,\text{LF}}^*)^2}, \end{aligned} \quad (4.32)$$

avec

$$T_{2,\text{LF}}^* = 1 / \sqrt{\frac{p}{8} \sum_k [A^{(k)}]^2}, \quad (4.33)$$

où  $[A^{(k)}]^2 = [\mathcal{A}_{zx}^{(k)}]^2 + [\mathcal{A}_{zy}^{(k)}]^2 + [\mathcal{A}_{zz}^{(k)}]^2$  est la norme au carré du vecteur hyperfin. La décroissance de l'enveloppe du signal de précession libre dans la limite de faible champ suit donc une loi gaussienne de paramètre  $T_{2,\text{LF}}^*$ . La décohérence du spin électronique du centre NV à faible champ est la conséquence du fait que, lorsque le centre NV est dans l'état  $|-1_e\rangle$ , chaque spin nucléaire du bain précesse autour d'un axe différent et à une vitesse angulaire différente, égale à la norme du vecteur hyperfin.

### Régime de fort champ magnétique

Dans la limite de fort champ magnétique, autrement dit, quand  $\forall k, \gamma_n B \gg A^{(k)}$ , les deux vecteurs de Larmor  $\Omega_0^{(k)}$  et  $\Omega_{-1}^{(k)}$  deviennent colinéaires [cf. Figure 4.3]. En d'autres termes,  $\cos \beta^{(k)} \simeq 1$ . Dans ce cas-là, la contribution du spin nucléaire  $k$  de  $^{13}\text{C}$  du bain au signal des franges de Ramsey est décrite par l'expression :

$$S^{(k)}(\tau) = \cos \frac{(\Omega_0^{(k)} - \Omega_{-1}^{(k)})\tau}{2}. \quad (4.34)$$

L'amplitude du vecteur de Larmor, associé au spin central dans l'état  $|-1_e\rangle$ , peut s'approximer, au premier ordre en  $A^{(k)}/\gamma_n B$ , par :

$$\begin{aligned} \Omega_{-1}^{(k)} &= (\mathcal{A}_{zx}^{(k)2} + \mathcal{A}_{zy}^{(k)2} + (\gamma_n B + \mathcal{A}_{zz}^{(k)})^2)^{1/2} \\ &= \gamma_n B \left( 1 + \frac{2\mathcal{A}_{zz}^{(k)}}{\gamma_n B} + \left( \frac{\mathcal{A}_{zz}^{(k)}}{\gamma_n B} \right)^2 \right)^{1/2} \\ &\sim \gamma_n B + \mathcal{A}_{zz}^{(k)}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

En utilisant le fait que  $\Omega_0^{(k)} \simeq \gamma_n B$  et l'équation (4.34), l'enveloppe du signal devient alors :

$$\begin{aligned} \bar{E}(\tau) &\sim \text{Re} \prod_k \left[ p \left( 1 - \frac{1}{8} [\mathcal{A}_{zz}^{(k)} \tau]^2 \right) + 1 - p \right] \\ &\sim \prod_k \left( 1 - \frac{p}{8} [\mathcal{A}_{zz}^{(k)} \tau]^2 \right) \\ &\sim e^{-(\tau/T_{2,\text{HF}}^*)^2}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Le signal de précession libre en fort champ magnétique présente également une décroissance gaussienne, avec un temps caractéristique  $T_{2,\text{HF}}^*$  égal à :

$$T_{2,\text{HF}}^* = 1 / \sqrt{\frac{p}{8} \sum_k [\mathcal{A}_{zz}^{(k)}]^2}. \quad (4.37)$$

En régime de fort champ magnétique, la décohérence du spin central provient de la différence entre les vitesses de précession des spins nucléaires du bain, autour de l'axe  $z$ , suivant que le centre NV se trouve dans l'état  $|0_e\rangle$  ou dans l'état  $|-1_e\rangle$ . Pour chaque  $^{13}\text{C}$   $k$  du bain, cet écart est égal à la composante longitudinale  $\mathcal{A}_{zz}^{(k)}$  de son tenseur hyperfin.

### Comparaison du temps de cohérence $T_2^*$ dans les deux régimes

Puisque  $\forall k, [\mathcal{A}_{zz}^{(k)}]^2 \leq [A^{(k)}]^2$ , il vient directement, d'après les expressions (4.33) et (4.37), que  $T_{2,\text{LF}}^* \leq T_{2,\text{HF}}^*$ . Le temps de cohérence peut donc se trouver augmenté en appliquant un champ magnétique statique suffisamment important. Nous cherchons maintenant

à obtenir une prédiction plus quantitative du facteur d'exaltation du temps de cohérence  $T_2^*$  entre le régime de faible champ magnétique et celui de fort champ magnétique.

Nous avons supposé précédemment que les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  affectant la cohérence du spin électronique du centre NV étaient associés à un écart hyperfin inférieur ou de l'ordre de 250 kHz. Ces spins nucléaires ne sont donc pas localisés sur les premiers sites voisins du centre NV (cf. §2.2.2). Or la densité de spin électronique du centre NV est fortement localisée sur le défaut, avec une extension spatiale de l'ordre de quelques Å [74]. En conséquence, nous allons négliger l'interaction hyperfine de contact pour les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  du bain et considérer que l'interaction hyperfine entre le spin central et les spins nucléaires du bain est purement dipolaire. Les composantes du vecteur hyperfin du spin nucléaire  $k$  s'écrivent ainsi sous la forme :

$$\mathcal{A}_{zz}^{(k)} = \alpha_k(1 - 3 \cos^2 \theta_k), \quad (4.38)$$

$$\mathcal{A}_{nd}^{(k)} = \sqrt{[\mathcal{A}_{zx}^{(k)}]^2 + [\mathcal{A}_{zy}^{(k)}]^2} = 3\alpha_k \sin \theta_k \cos \theta_k, \quad (4.39)$$

$$A^{(k)} = \sqrt{[\mathcal{A}_{nd}^{(k)}]^2 + [\mathcal{A}_{zz}^{(k)}]^2} = \alpha_k \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_k} \quad (4.40)$$

où  $\alpha_k$  renvoie à l'amplitude de l'interaction, proportionnelle à l'inverse du cube de la distance entre les deux spins, et  $\theta_k$  est l'angle polaire entre l'axe de symétrie du centre NV et la droite joignant l'emplacement du noyau de  $^{13}\text{C}$   $k$  et le spin central.

En considérant une distribution homogène de  $^{13}\text{C}$ , et en intégrant sur tout l'angle solide, le facteur moyen d'accroissement du temps de cohérence, au passage dans le régime de fort champ, est donné par la formule :

$$\eta = \frac{T_{2,\text{HF}}^*}{T_{2,\text{LF}}^*} = \sqrt{\frac{5}{2}} \simeq 1,58 \quad (4.41)$$

qui est donc indépendant de la concentration en  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon.

Nous allons mettre en évidence cette exaltation du temps de cohérence  $T_2^*$  des centres NV à fort champ magnétique dans le prochain paragraphe.

## 4.2 Exaltation du temps de cohérence en régime de fort champ magnétique

Cette partie est consacrée au phénomène d'exaltation du temps de cohérence  $T_2^*$  au passage dans le régime de fort champ magnétique. Dans un premier temps, nous allons présenter les techniques de simulations utilisées pour calculer le temps de cohérence théorique des centres NV (§4.2.1). Nous comparerons les résultats expérimentaux avec ceux issus des simulations (§4.2.2).

### 4.2.1 Méthodes de simulation

Deux méthodes ont été utilisées pour simuler le signal moyen de précession libre.

La première méthode (N1) consiste à analyser, de manière statistique, un grand nombre de configurations du bain, obtenues en choisissant de manière aléatoire l'emplacement des  $^{13}\text{C}$  sur les sites cristallins. Dans chaque configuration du bain, le signal de précession libre est calculé d'après l'équation (4.28), et ajusté par une fonction gaussienne  $\exp[-(\tau/T_2^*)^\epsilon]$  pour extraire à la fois le temps de cohérence  $T_2^*$ , et l'exposant  $\epsilon$  de la décroissance du signal.

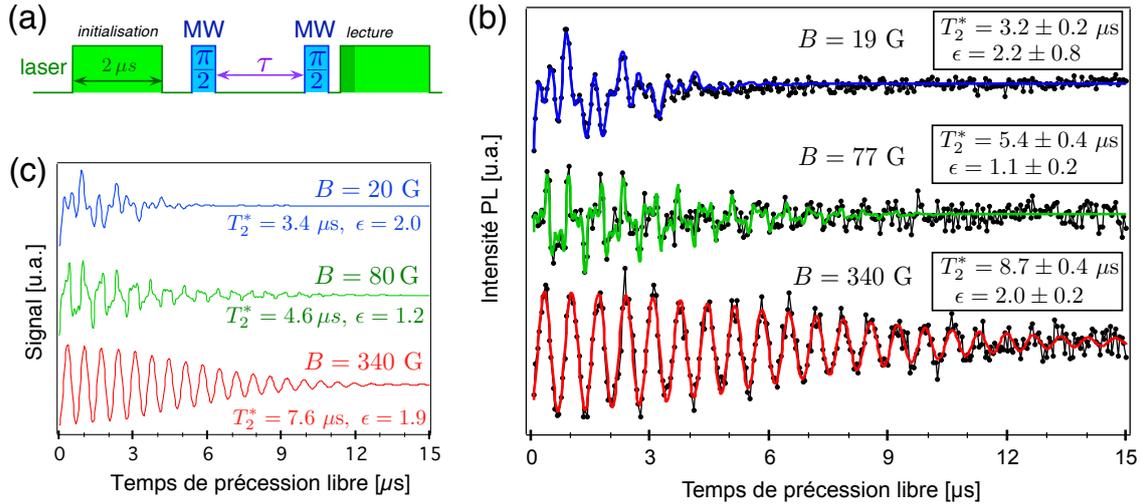
La seconde approche, nommée (N2) par la suite, consiste à considérer que chaque site cristallin a une probabilité  $p$  d'accueillir un noyau de  $^{13}\text{C}$ ,  $p$  étant la concentration en  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon. L'expression de l'enveloppe du signal de précession libre s'obtient en calculant l'équation (4.29). Bien que cette technique de simulation ne donne pas accès, comme la première méthode, à l'ensemble de la distribution des valeurs de  $T_2^*$  et de  $\epsilon$  possibles, elle a l'avantage d'être nettement moins coûteuse en temps de calcul pour avoir accès aux paramètres moyens, car le signal de précession libre moyen est obtenu à partir d'une seule configuration du bain.

Pour les deux techniques, une maille cristalline comportant 100 000 sites cristallins a été utilisée. Pour donner un ordre de grandeur, ceci correspond à environ 1 100 sites occupés par un  $^{13}\text{C}$  dans les échantillons de concentration isotopique naturelle en carbone.

Comme évoqué au paragraphe 4.1.2, l'interaction hyperfine est considérée comme purement dipolaire entre le spin central et les spins nucléaires du bain. En effet, bien qu'une composante d'interaction de contact ait été mesurée [149, 150] et calculée théoriquement [161] pour certains  $^{13}\text{C}$  proches du centre NV, nous restreignons notre étude aux échantillons de diamant de concentration en  $^{13}\text{C}$  égale à  $p = 1,1\%$ , pour lesquels la décohérence des centres NV est dominée par l'interaction hyperfine dipolaire avec le bain de spins nucléaires [103]. De plus, ces spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  fortement couplés au centre NV contribuent seulement à des oscillations supplémentaires dans le signal de précession libre mais ne changent pas l'enveloppe du signal total. En conséquence, les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  occasionnant un écart hyperfin supérieur à quelques MHz ont été exclus des simulations. Le nombre de sites de la matrice ainsi négligés est d'environ une centaine, soit en moyenne un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  pour les diamants d'abondance isotopique naturelle [ $p = 1,1\%$ ].

## 4.2.2 Mesures expérimentales et résultats des simulations

Afin de vérifier les prédictions du modèle théorique, nous mesurons le signal de précession libre de différents centres NV individuels, dans un échantillon de diamant ultrapur, d'abondance naturelle en  $^{13}\text{C}$  ( $[^{13}\text{C}] = 1,1\%$ ), en implémentant la séquence d'impulsions représentée sur la Figure 4.4 (a) (cf. §1.2.1).



**FIGURE 4.4 :** (a) Séquence expérimentale utilisée pour mesurer le signal de précession libre du spin électronique du centre NV (cf. §1.2.1). (b) Signaux typiques de précession libre mesurés sur un centre NV unique (NV 12) pour trois amplitudes de champ magnétique, appliqué parallèlement à l'axe du centre NV. Les courbes continues correspondent à des ajustements d'après l'équation (4.42). (c) Exemple de simulations numériques du signal de précession libre du spin central obtenu pour une configuration particulière du bain de  $^{13}\text{C}$ , pour trois champs magnétiques différents. Ces courbes ont été obtenues en multipliant le signal de l'enveloppe obtenu par la simulation, par un battement à trois fréquences, liées aux transitions hyperfines du  $^{14}\text{N}$ .

### Exemples typiques

Des signaux de franges de Ramsey enregistrés sur un centre NV unique sont présentés sur la Figure 4.4 (b). Le battement de fréquences provient des trois transitions hyperfines liées aux trois projections du spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  intrinsèque au centre NV (cf. §2.1.2). Au fur et à mesure que le champ magnétique augmente, le système se rapproche de l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité du centre NV (cf. §3.1.1), et ce spin nucléaire devient polarisé. En conséquence, le battement de fréquence disparaît peu à peu, et une seule fréquence d'oscillations, liée seulement au désaccord entre la fréquence des impulsions micro-onde et la fréquence de transition de spin, est alors observable sur le signal de

#### 4. Décohérence du centre NV induite par un bain de spins nucléaires

précession libre, comme visible sur la courbe inférieure de la Figure 4.4 (b). L'autre effet observable avec l'augmentation du champ magnétique est que le temps caractéristique sur lequel on décèle des oscillations augmente de façon significative.

Afin de mesurer le temps de cohérence  $T_2^*$ , les données sont ajustées par l'équation :

$$s_{aj}(\tau) = \left\{ \sum_{m=-1}^{+1} \beta_m \cos(2\pi(\delta\nu_{\text{MW}} + m\mathcal{A}_{\text{N}}^{eh})) \right\} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\tau}{T_2^*} \right)^\epsilon \right] \quad (4.42)$$

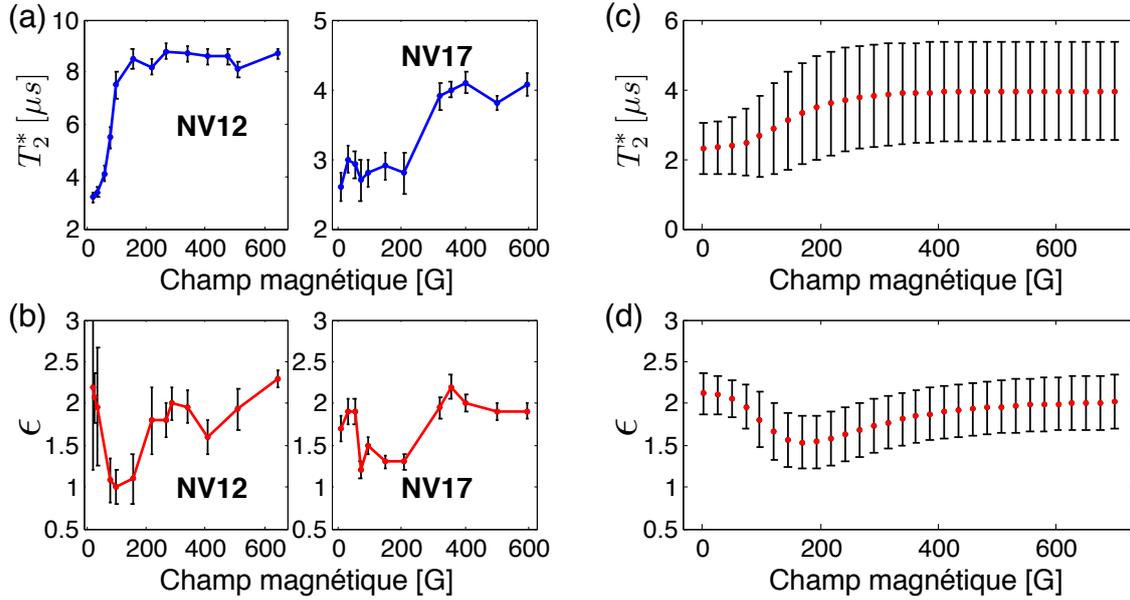
où l'écart-hyperfin  $\mathcal{A}_{\text{N}}^{eh}$ , associé au couplage hyperfin du spin électronique du centre NV avec son spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  intrinsèque, est fixé à -2,16 MHz (cf. §2.1.2),  $\delta\nu_{\text{MW}}$  désigne le désaccord entre la fréquence micro-onde utilisée pour les deux impulsions  $\pi/2$  et la fréquence centrale de transition du système<sup>1</sup>, et les coefficients  $\beta_m$ , tels que  $m \in \{-1, 0, +1\}$ , sont associés à la population des trois états de projection du spin nucléaire de  $^{14}\text{N}$  sur l'axe du centre NV et sont laissés comme paramètres libres. Le temps de cohérence  $T_2^*$ , ainsi que l'exposant  $\epsilon$  et le désaccord  $\delta\nu_{\text{MW}}$  sont également laissés comme paramètres libres de l'ajustement. Les temps de cohérence  $T_2^*$  mesurés à 19 G, 77 G et 340 G sont respectivement de  $3,2 \pm 0,2 \mu\text{s}$ ,  $5,4 \pm 0,4 \mu\text{s}$  et de  $8,7 \pm 0,4 \mu\text{s}$ .

Comme prédit précédemment par le modèle théorique (cf. §4.1.2), un accroissement significatif du temps de cohérence  $T_2^*$  est observé avec l'augmentation du champ magnétique. En effet, en régime de fort champ magnétique, puisque l'énergie Zeeman nucléaire est beaucoup plus importante que le couplage hyperfin, l'axe de quantification de tous les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  du bain est fixé par le champ magnétique et les composantes non-diagonales des tenseurs hyperfins ne contribuent plus à la décohérence du centre NV [cf. Eq. (4.37)]. Dans le régime de faible champ, l'axe de quantification des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  est plutôt imposé par l'axe propre de leur tenseur hyperfin et toutes les composantes du vecteur hyperfin contribuent à la décohérence du spin central [cf. Eq. (4.33)]. Les données de ce centre sont bien reproduites par les simulations en utilisant la méthode (N1) (cf. §4.2.1), pour une distribution particulière du bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ , comme visible sur la Figure 4.4 (c).

#### Evolution de la décroissance de l'enveloppe avec le champ magnétique

Le temps de cohérence  $T_2^*$ , ainsi que l'exposant  $\epsilon$ , sont tracés sur les Figures 4.5 (a) et (b), en fonction de l'amplitude du champ magnétique, pour deux centres NV différents. Pour ces deux centres, le temps de précession libre s'accroît effectivement avec l'augmentation du champ magnétique. De plus, à la transition entre le régime de faible champ

1. La fréquence centrale de transition est associée à l'état de projection  $|0_{\text{N}}\rangle$  du spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$ .



**FIGURE 4.5 :** (a) Temps de cohérence  $T_2^*$  et (b) exposant  $\epsilon$  du signal de précession libre mesuré sur deux centres NV individuels, NV 12 et NV 17. (c) Temps de cohérence  $T_2^*$  moyen et (d) exposant moyen de la décroissance de l'enveloppe du signal de précession libre, simulés sur 1000 configurations différentes du bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ , pour une concentration en  $^{13}\text{C}$  égale à  $p = 1,1\%$ . Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type de la distribution de  $T_2^*$  obtenue par cette simulation.

magnétique et celui de fort champ, l'exposant  $\epsilon$  n'est plus égal à 2 [107, 151] [voir Figure 4.3]. Cette déviation par rapport à la décroissance gaussienne provient du fait qu'en régime de champ intermédiaire, puisque l'interaction nucléaire Zeeman et l'interaction hyperfine sont du même ordre de grandeur, chaque spin nucléaire du bain peut précesser à des vitesses comparables, autour de deux axes non parallèles, suivant que le centre NV est dans l'état  $|0_e\rangle$  ou dans l'état  $|-1_e\rangle$ . D'un point de vue théorique, il n'est plus possible de négliger le dernier terme de l'équation (4.25) et l'enveloppe du signal de précession libre ne peut plus être décrite par une fonction gaussienne.

Les résultats des simulations du signal moyen de précession libre en utilisant la méthode (N1) (cf. §4.2.1) sont en bon accord avec les données expérimentales sur ces deux centres NV, comme visible sur les Figures 4.5 (c) et (d). L'évolution du temps de cohérence moyen, calculé sur 1000 configurations différentes du bain de spins nucléaires, est tracée en fonction du champ magnétique sur la Figure 4.5 (c). Le temps de cohérence moyen augmente aux alentours de  $B = 150$  G, au moment où l'exposant  $\epsilon$  s'écarte de la valeur 2 [Figure 4.5 (d)], indiquant une déviation par rapport à la décroissance gaussienne. L'écart-type des

distributions associées aux valeurs de  $T_2^*$  et de  $\epsilon$ , issues des simulations, est indiqué par les barres d'erreurs sur les Figures 4.5 (c) et (d).

### Statistique d'accroissement du $T_2^*$

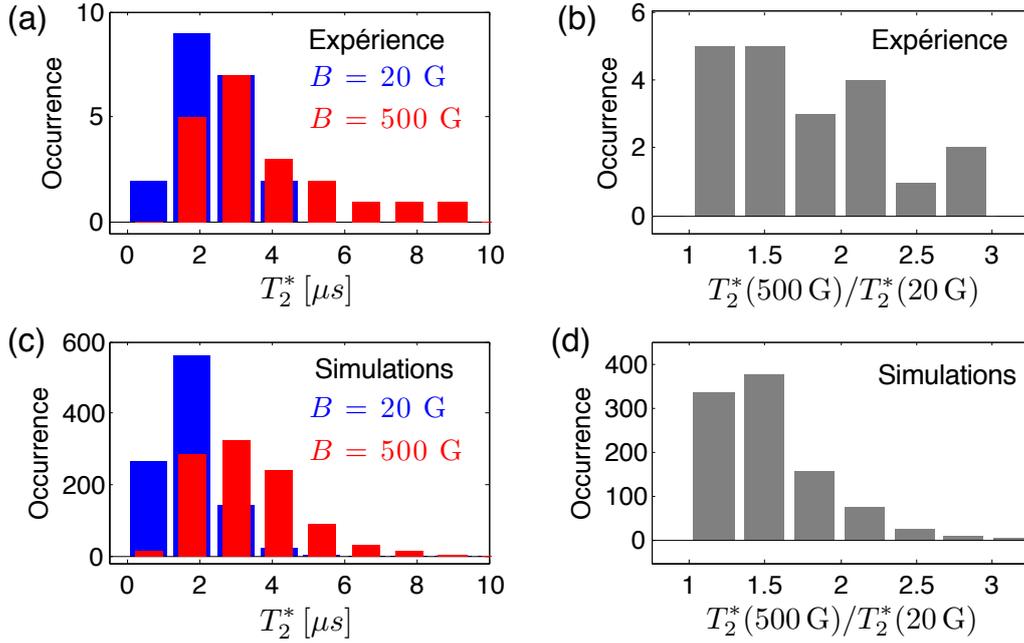
Afin d'obtenir des informations quantitatives sur le facteur d'accroissement du temps de cohérence au passage en régime de fort champ, le temps de cohérence a été mesuré à faible champ magnétique ( $B \simeq 20$  G) et à fort champ magnétique ( $B \simeq 500$  G) sur un ensemble de 20 centres NV uniques. La Figure 4.6 (a) montre les histogrammes des deux distributions des temps de cohérence  $T_2^*$  mesurés expérimentalement dans ces deux régimes. Les temps de déphasage  $T_2^*$  prennent des valeurs très variées, en raison du caractère aléatoire de la distribution spatiale des  $^{13}\text{C}$  autour de chaque centre NV. Le temps de cohérence moyen mesuré à faible champ est de  $\langle T_2^*(20 \text{ G}) \rangle_{\text{exp}} = 2,3 \pm 1,0 \mu\text{s}$  (moyenne  $\pm$  écart-type), alors qu'il atteint  $\langle T_2^*(500 \text{ G}) \rangle_{\text{exp}} = 3,7 \pm 2,0 \mu\text{s}$  en régime de fort champ magnétique. Le facteur d'exaltation  $\eta$  du temps de cohérence  $T_2^*$  est défini comme le rapport des temps mesurés dans les deux régimes de champ magnétique, selon la formule :

$$\eta = T_2^*(500 \text{ G})/T_2^*(20 \text{ G}). \quad (4.43)$$

L'histogramme de la distribution des facteurs d'exaltation du temps  $T_2^*$  mesurés sur les 20 centres NV, est tracé sur la Figure 4.6 (b). Les caractéristiques de cette distribution sont  $\langle \eta \rangle_{\text{exp}} = 1,7 \pm 0,5$  (moyenne  $\pm$  écart-type), en bon accord avec la prédiction du modèle [cf. Eq. (4.41)].

L'histogramme de la distribution des temps de cohérence, issus des simulations sur 1000 configurations différentes du bain de spins nucléaires  $^{13}\text{C}$ , est représenté sur la Figure 4.6 (c). Les valeurs des temps  $T_2^*$  trouvées dans les deux régimes, de faible et de fort champ, sont respectivement de  $\langle T_2^*(20 \text{ G}) \rangle_{\text{N1}} = 2,4 \pm 0,7 \mu\text{s}$ , et  $\langle T_2^*(500 \text{ G}) \rangle_{\text{N1}} = 3,9 \pm 1,4 \mu\text{s}$  (moyenne  $\pm$  écart-type). L'histogramme de la distribution du facteur  $\eta$ , d'accroissement du  $T_2^*$  au passage dans le régime de fort champ, est montré sur la Figure 4.6 (d). Nous obtenons  $\langle \eta \rangle_{\text{N1}} = 1,7 \pm 0,4$  (moyenne  $\pm$  écart-type), en accord avec la valeur expérimentale.

Comme illustré sur les deux centres NV de la Figure 4.5 (a) et visible sur les largeurs des distributions des Figures 4.6 (b) et (d), l'accroissement du temps de cohérence à la transition vers le régime de fort champ magnétique peut être conséquent pour certains centres NV, ou à l'inverse, presque nul pour d'autres. Dans la prochaine partie, nous allons étudier les contributions à la décohérence du spin électronique du centre NV des différents spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  du bain, suivant leur position par rapport au centre NV.



**FIGURE 4.6 :** Histogrammes expérimental (a) et théorique (c) des temps de cohérence  $T_2^*$ , mesurés respectivement sur 20 et 1000 configurations de bain différentes. Augmentation relative correspondante du temps de cohérence entre le régime de faible champ (20 G) et celui de fort champ (500 G) pour les données expérimentales (b) et les simulations (d).

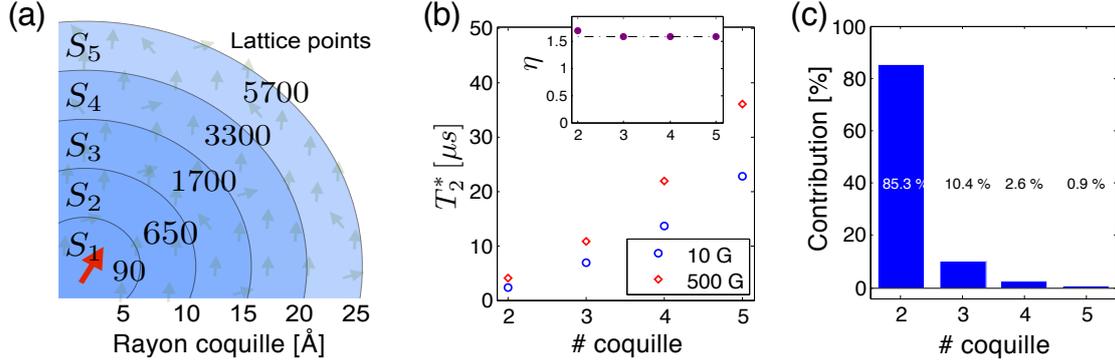
### 4.3 Partition du bain de spins

Cette partie sera consacrée à l'analyse de la contribution, à la décroissance du signal de précession libre du spin central, de différents spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  du bain selon leur emplacement par rapport au spin central. Dans ce but, nous allons partitionner le bain de spins, premièrement en coquilles, puis en cônes, centrés sur le centre NV. Nous utiliserons la méthode de simulation (N2), avec une concentration naturelle en  $^{13}\text{C}$  ( $[^{13}\text{C}] = 1,1 \%$ ).

#### 4.3.1 Partition du bain par coquilles

Dans un premier temps, le bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  est découpé en coquilles concentriques, d'épaisseur de  $5 \text{ \AA}$ , centrées sur la position du centre NV, comme schématisé sur la Figure 4.7 (a). Le nombre de sites cristallins par coquille est indiqué sur le schéma. Comme détaillé au paragraphe 4.2.1, la première coquille,  $S_1$ , comprenant les  $^{13}\text{C}$  fortement couplés au spin central, est exclue de la simulation.

La contribution à la décohérence de la coquille  $S_i$  est calculée en mesurant le temps de décroissance,  $T_{2,S_i}^*$ , de l'enveloppe du signal de précession libre du spin central, à partir



**FIGURE 4.7 :** (a) Partition du bain de spins nucléaires en coquilles centrées sur le centre NV. Chaque coquille  $S_i$  possède une épaisseur de 5 Å. Le nombre de sites cristallins présents dans chaque coquille est indiqué. (b) Temps de cohérence induit par les spins nucléaires de chaque coquille, à faible champ magnétique (10 G) et à fort champ magnétique (500 G). La simulation a été menée en utilisant la méthode (N2) et en considérant un échantillon d'abondance naturelle en  $^{13}\text{C}$ . Comme visible dans l'insert, l'augmentation du temps de cohérence est globalement identique pour les quatre coquilles et égal à  $\sqrt{5/2}$ . (c) Contribution relative de chaque coquille à la décohérence du spin central, calculée comme  $(T_2^*/T_{2,S_i}^*)^2$ .

d'une simulation prenant en compte tous les spins nucléaires présents dans son volume. Le temps de cohérence associé à chaque coquille est affiché sur la Figure 4.7 (b), dans les limites de faible champ (10 G) et de fort champ (500 G). Comme attendu d'après les équations (4.33) et (4.37), la coquille la plus proche du centre NV,  $S_2$ , est celle conduisant au plus faible temps de cohérence. En effet, du fait de la dépendance radiale en  $1/r^3$  de l'interaction hyperfine dipolaire, les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  de cette coquille possèdent en moyenne des composantes hyperfines plus importantes que celles appartenant au reste du bain.

Dans les régimes de faible et de fort champ, le temps de cohérence total du spin central peut être calculé à partir du temps de cohérence de chaque coquille, suivant la formule :

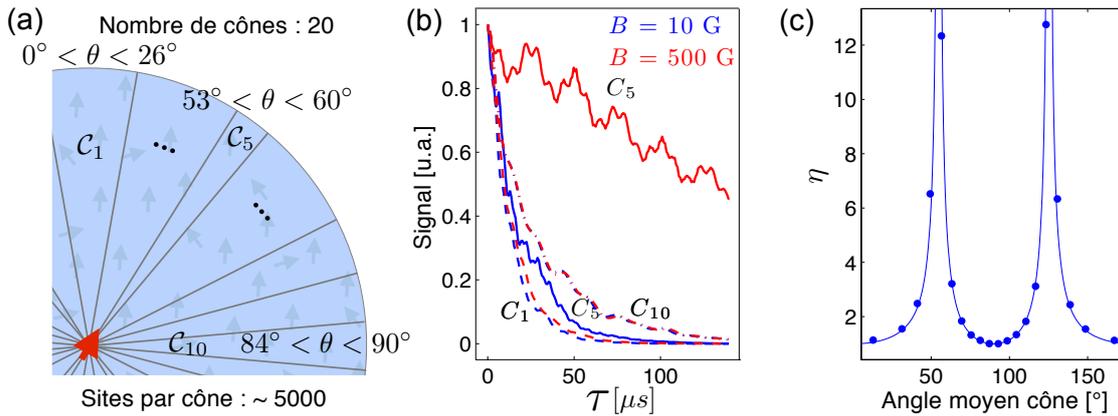
$$\left(\frac{1}{T_2^*}\right)^2 = \sum_i \left(\frac{1}{T_{2,S_i}^*}\right)^2. \quad (4.44)$$

La contribution relative de chaque coquille  $S_i$  à la décohérence totale du spin central est estimée en calculant le rapport  $(T_2^*/T_{2,S_i}^*)^2$ , et indiquée sur la Figure 4.7 (c). La deuxième coquille, comprenant en moyenne 7 spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  dans un échantillon d'abondance isotopique naturelle en carbone, contribue à 85 % de la décohérence, alors que la troisième coquille, disposant pourtant d'un plus grand nombre de spins de  $^{13}\text{C}$ , ne contribue plus qu'à hauteur de 10 % [cf. Figure 4.7 (a)]. Cependant, comme visible dans l'insert

de la Figure 4.7, le facteur  $\eta$  d'amélioration du temps de cohérence au passage dans le régime de fort champ (cf. Eq. 4.41), n'est en moyenne pas modifié en augmentant la distance radiale entre les spins nucléaires et le spin central.

### 4.3.2 Partition du bain en cônes

Examinons maintenant la contribution à la décohérence du spin central de chaque  $^{13}\text{C}$ , en fonction de son orientation angulaire  $\theta$ , vis-à-vis de l'axe de symétrie du centre NV. Le bain de spins nucléaires est décomposé en vingt cônes, centrés sur le spin central, comme schématisé sur la Figure 4.8 (a). Afin de permettre une meilleure comparaison de leur contribution relative au phénomène de décohérence, l'épaisseur de chaque cône  $\mathcal{C}_i$  est réglée de manière à ce que tous les cônes contiennent globalement le même nombre de sites cristallins. Comme précédemment pour la partition du bain en coquilles, le temps de décohérence  $T_{2,C_i}^*$ , associé au cône  $\mathcal{C}_i$ , est calculé en simulant le signal de précession libre du spin central, induit par tous les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  localisés dans le cône.



**FIGURE 4.8 :** (a) Partition du bain de spins nucléaires en cônes. Chaque cône contient approximativement le même nombre de sites cristallins ( $\sim 5000$ ). Les cônes  $\mathcal{C}_1$ ,  $\mathcal{C}_5$  et  $\mathcal{C}_{10}$  contiennent respectivement les  $^{13}\text{C}$  situés au pôle nord, autour de l'angle magique ( $\theta_M \simeq 54^\circ$ ) et à l'équateur, par rapport à l'axe du centre NV. (b) Enveloppe du signal de précession libre pour les cônes  $\mathcal{C}_1$  (lignes en tirets),  $\mathcal{C}_5$  (ligne continue) et  $\mathcal{C}_{10}$  (ligne en pointillés) à faible champ (courbes bleues) et à champ fort (courbes rouges). (c) Facteur d'augmentation du temps de cohérence, calculé en fonction de l'angle moyen des différents cônes. L'augmentation maximale a lieu pour les spins nucléaires situés à un angle polaire proche de l'angle magique  $\theta_M$ . La ligne continue est la prédiction théorique donnée par l'équation (4.45).

La Figure 4.8 (b) montre le comportement de l'enveloppe des franges de Ramsey, à faible (10 G) et à fort champ (500 G), pour trois cônes  $\mathcal{C}_1$ ,  $\mathcal{C}_5$  et  $\mathcal{C}_{10}$ , contenant respective-

ment les sites cristallins près du pôle, de l'angle  $\theta_M \simeq 54^\circ$  et de l'équateur. Pour les cônes  $\mathcal{C}_1$  et  $\mathcal{C}_{10}$ , les enveloppes du signal de précession libre ne varient presque pas entre le régime de faible champ et celui de fort champ. Au contraire, pour le cône  $\mathcal{C}_5$ , une forte augmentation du temps de cohérence est observée à fort champ magnétique. Le facteur  $\eta$  d'exaltation du temps de cohérence est tracé sur la Figure 4.8 (c) en fonction du demi-angle des cônes. Il est égal à l'unité pour les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  situés aux pôles et à l'équateur, et maximal pour les spins nucléaires situés proche des angles  $\simeq 54^\circ$  et  $\simeq 126^\circ$ . Ce comportement peut être compris en considérant la dépendance angulaire de l'interaction hyperfine dipolaire. D'après les équations (4.39) et (4.38), la composante non diagonale  $\mathcal{A}_{nd}^{(k)}$  du vecteur hyperfin est nulle aux pôles ( $\theta = \{0, \pi\}$ ) et à l'équateur ( $\theta = \pi/2$ ), tandis que la composante longitudinale  $\mathcal{A}_{zz}^{(k)}$  est nulle à l'angle polaire  $\theta_M = \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) \simeq 54^\circ$ . En conséquence, puisque les composantes non-diagonales des vecteurs hyperfins ne contribuent plus à la décohérence en fort champ magnétique, l'augmentation du  $T_2^*$  en régime de fort champ provient principalement des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  possédant une très faible composante hyperfine longitudinale,  $\mathcal{A}_{zz}^{(k)} \simeq 0$ , c'est-à-dire placés près de l'angle dit magique  $\theta_M$ , bien connu en résonance magnétique nucléaire dans les solides [182]. Suivant l'équation 4.41, le facteur d'augmentation du temps de cohérence au passage dans le régime de fort champ s'exprime, en fonction de l'angle polaire  $\theta$ , sous la forme :

$$\eta(\theta) = \frac{T_{2,\text{HF}}^*(\theta)}{T_{2,\text{LF}}^*(\theta)} = \left| \frac{\sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}}{1 - 3 \cos^2 \theta} \right| \quad (4.45)$$

La dépendance angulaire du facteur d'exaltation donnée par cette formule est tracée en ligne continue sur la Figure 4.8 (c) et s'accorde bien avec les résultats des simulations.

## Conclusion

Ce dernier chapitre nous a permis d'étudier les mécanismes de décohérence des centres NV dans des échantillons de diamant ultrapurs d'abondance naturelle en carbone, qui résultent de leurs interactions avec un bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ . Les simulations numériques des temps de cohérence  $T_2^*$  des centres NV sont en accord avec les valeurs expérimentales. Le modèle théorique prédit le phénomène, observé expérimentalement, de l'amélioration du temps de cohérence  $T_2^*$  des centres NV avec l'augmentation du champ magnétique. Les simulations numériques permettent d'identifier les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  du bain qui contribuent le plus à la décohérence des centres NV et à l'exaltation de leur temps de cohérence  $T_2^*$  en régime de fort champ magnétique.

Dans ce chapitre, nous nous sommes seulement intéressés au phénomène d'exaltation du temps de cohérence  $T_2^*$  lorsqu'un fort champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe des centres NV. Le temps de cohérence des centres NV peut néanmoins être augmenté de façon significative en suivant une stratégie inverse qui consiste à placer les centres NV dans un régime où le champ magnétique statique parallèle à leur axe est nul. Dans ce régime, le centre NV est protégé des fluctuations magnétiques de son environnement par la composante de contrainte de la matrice de diamant [cf. Eq. (2.2)] [88].





# Conclusion

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés au couplage hyperfin du spin électronique de centres NV individuels avec des spins nucléaires présents dans la matrice de diamant, dans le but de créer des registres quantiques hybrides combinant spins électroniques et spins nucléaires à l'état solide.

Après avoir introduit les propriétés importantes des centres NV du diamant au chapitre 1, nous avons vu au chapitre 2 comment le centre NV peut être utilisé pour détecter des couplages hyperfins entre son spin électronique et des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  individuels localisés aléatoirement sur les sites cristallins du diamant.

Puis, au chapitre 3, le spin électronique du centre NV a été utilisé comme bit quantique auxiliaire pour polariser ces spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ , soit par pompage optique en utilisant un anti-croisement de niveaux dans l'état excité, soit en réalisant une mesure projective sur l'état des spins nucléaires. Nous avons vu que cette dernière méthode pouvait être implémentée de deux manières : soit en reportant l'état de spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  sur l'état de spin électronique du centre NV, soit en utilisant le centre NV comme magnétomètre pour sonder le champ hyperfin émis par le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ . De telles mesures projectives ont l'avantage de permettre la lecture de l'état des bits quantiques associés aux spins nucléaires tout en les préparant dans un état pur avec une grande fidélité.

Le dernier chapitre (§4) nous a permis d'étudier, non plus l'interaction du centre NV avec des spins nucléaires individuels, mais son interaction avec un bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$ , conduisant à la décohérence de son état de spin électronique.

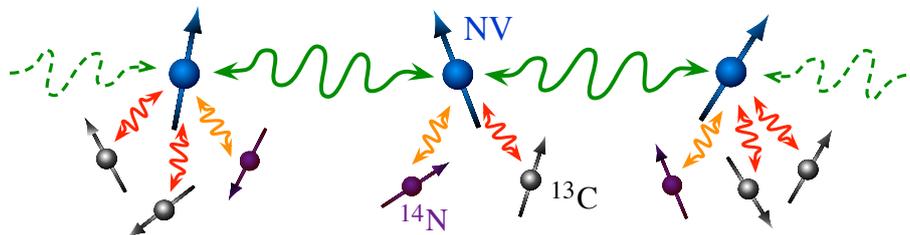
Le type de système hybride étudié dans ce mémoire de thèse, qui repose sur la combinaison du spin électronique du centre NV et de spins nucléaires voisins,  $^{14}\text{N}$  et  $^{13}\text{C}$ ,

est physiquement intéressant pour plusieurs points. D'un point de vue fondamental, ce système permet d'étudier des dynamiques à plusieurs spins dans le diamant. Par exemple, l'étude des mécanismes sous-jacents à la relaxation des spins nucléaires lors des cycles optiques du centre NV mériterait d'être approfondie, en examinant notamment l'influence des changements d'états de charge du centre NV sur la dynamique des spins nucléaires [49]. Le couplage des spins nucléaires au spin électronique du centre NV peut également être mis à profit pour générer des états intriqués sur les spins nucléaires [48, 51]. L'étude et le contrôle des processus à l'origine de la décohérence de ces états intriqués sont un enjeu tant théorique qu'expérimental. En particulier, la possibilité de réaliser des boucles de rétroaction quantique permettant de protéger ces états intriqués à plusieurs spins, notamment des basculements du spin électronique du centre NV, pourrait faire l'objet d'investigations futures. Ce type de registre quantique hybride peut déjà servir à réaliser des protocoles d'information quantique simples. Effectivement, un code correcteur d'erreurs quantiques a été réalisé très récemment sur un système hybride constitué de trois spins nucléaires ( $^{14}\text{N} + 2\ ^{13}\text{C}$ ) couplés à un centre NV [51].

Dans ce mémoire de thèse, nous n'avons considéré comme ressource quantique additionnelle au centre NV que les spins nucléaires *fortement couplés* à son spin électronique, c'est-à-dire dont l'intensité de l'interaction hyperfine excède le taux de décohérence du centre NV (cf. §2). Notamment, dans le chapitre 4, nous avons supposé que les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  ne remplissant pas cette condition appartenaient au bain de spins nucléaires responsable de la limitation du temps de cohérence des états de spin électronique du centre NV. Or, l'implémentation récente des techniques de découpage dynamique (cf. §1.2.3) a permis de démontrer qu'il était possible d'isoler, à l'échelle individuelle, des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  du bain dont l'intensité de couplage est inférieure d'un ordre de grandeur au taux de déphasage du centre NV [113, 123, 124]. Ces spins nucléaires *faiblement couplés*, appartenant au bain du centre NV et auparavant considérés comme nuisibles pour ce bit quantique, peuvent potentiellement être utilisés comme bits quantiques additionnels du système, au même titre que les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  *fortement couplés* au centre NV. En effet, la démonstration d'un contrôle universel sur ces spins nucléaires, ainsi que la réalisation d'un protocole de correction d'erreurs quantiques viennent tout juste d'être effectuées [52]. L'utilisation des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  localisés dans le bain du centre NV augmente ainsi fortement le nombre de bits quantiques disponibles pour former le registre. Cette implémentation de codes correcteurs d'erreurs quantiques à l'aide des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  *faiblement couplés* au centre NV [52], ainsi que celle évoquée au précédent paragraphe utilisant des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  *fortement couplés* [51], constituent

les premières réalisations de ce type sur des spins à l'état solide. Ces deux expériences ont, en outre, été réalisées à température ambiante.

En plus de permettre le contrôle des spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  *faiblement couplés* de l'environnement du centre NV, l'utilisation des techniques de découplage dynamique permet également d'étendre le temps de cohérence de l'état de spin électronique des centres NV jusqu'à la limite fondamentale liée à la durée de relaxation  $T_1$  des populations de ces états (cf. §1.2.3). Or, ce temps est limité par le couplage aux phonons de la matrice de diamant. L'augmentation du temps de cohérence du centre NV au delà de cette limite implique de fonctionner dans le régime des basses températures. L'utilisation de températures cryogéniques ( $\sim 4\text{K}$ ) rend également possible l'excitation optique résonante des états de spin excités du centre NV [71, 77], à l'instar des atomes et ions piégés. Cette excitation résonante autorise notamment une mesure projective de l'état de spin électronique du centre NV [170], qui n'est pas réalisable à température ambiante. Cette lecture projective peut être exploitée en utilisant le spin électronique du centre NV comme bit quantique auxiliaire pour lire l'état de spins nucléaires voisins [170] et les intriquer par la mesure [145]. L'excitation optique résonante du centre NV permet également d'intriquer l'état de son spin électronique avec l'état du photon de photoluminescence qu'il émet [136, 146]. Ainsi, cette intrication spin-photon, combinée à un signal d'interférence à deux photons, a été récemment utilisée pour générer des états de Bell entre deux centres NV situés dans des échantillons de diamant distants de 3 mètres [136]. Cette distribution d'intrication via les photons de photoluminescence ouvre la voie à l'utilisation du centre NV pour la réalisation de protocoles de communication quantique [183], comme la téléportation d'états quantiques à grande distance [184].



**FIGURE 4.9 :** Schéma d'une architecture hybride entièrement diamant, basée sur le couplage cohérent de spins électroniques associés à des centres NV, eux-mêmes couplés à des spins nucléaires présents dans la matrice de diamant, comme le spin nucléaire intrinsèque à l'atome d'azote des centres NV ( $^{14}\text{N}$  ou  $^{15}\text{N}$ ) ou des  $^{13}\text{C}$  localisés sur des sites cristallins voisins.

Compte tenu des progrès sur le contrôle des spins individuels dans le diamant, l'assemblage de registres quantiques basés sur le spin électronique d'un centre NV couplé à des spins nucléaires voisins selon une architecture schématisée sur la Figure 4.9, semble envisageable. Le lien entre les registres peut être réalisé soit via une interaction directe entre les centres NV par l'intermédiaire du couplage dipolaire magnétique entre leurs spins électroniques [36,88], soit par une interaction indirecte, au moyen de l'interférence des photons de photoluminescence des centres NV préalablement intriqués à leurs états de spin électronique [136,146]. A l'intérieur des registres, les spins nucléaires peuvent être utilisés comme mémoire quantique pour sauvegarder l'état des bits quantiques associés aux centres NV [47,49,144], ou comme bits quantiques auxiliaires permettant de corriger des erreurs se produisant sur les bits quantiques de spins électroniques [52]. Enfin, ce type d'architecture hybride pourrait permettre l'implémentation de protocoles d'information quantique topologiques, où les bits quantiques logiques sont codés sur l'état collectif de plusieurs bits quantiques physiques et ainsi topologiquement protégés de la décohérence [185,186].

Notons pour finir que l'intérêt physique des spins individuels dans le diamant ne se limite pas au seul champ de l'information quantique. Le contrôle de ces systèmes individuels a, en effet, ouvert la voie à un domaine de recherche très fertile, lié à la création de capteurs quantiques ultrasensibles fonctionnant à des échelles nanométriques. Le spin électronique associé au centre NV du diamant est un système très polyvalent, permettant de mesurer, à très petite échelle, tant des champs magnétiques [85–87] et électriques, que des variations de températures [89,96]. Son efficacité a déjà été démontrée pour des applications liées à l'optomécanique [187], à la spintronique [34] et à la biophysique [35]. Les spins individuels du diamant constituent ainsi un système d'étude très riche, dont les applications couvrent des domaines très variés de la physique moderne.

# Montage expérimental

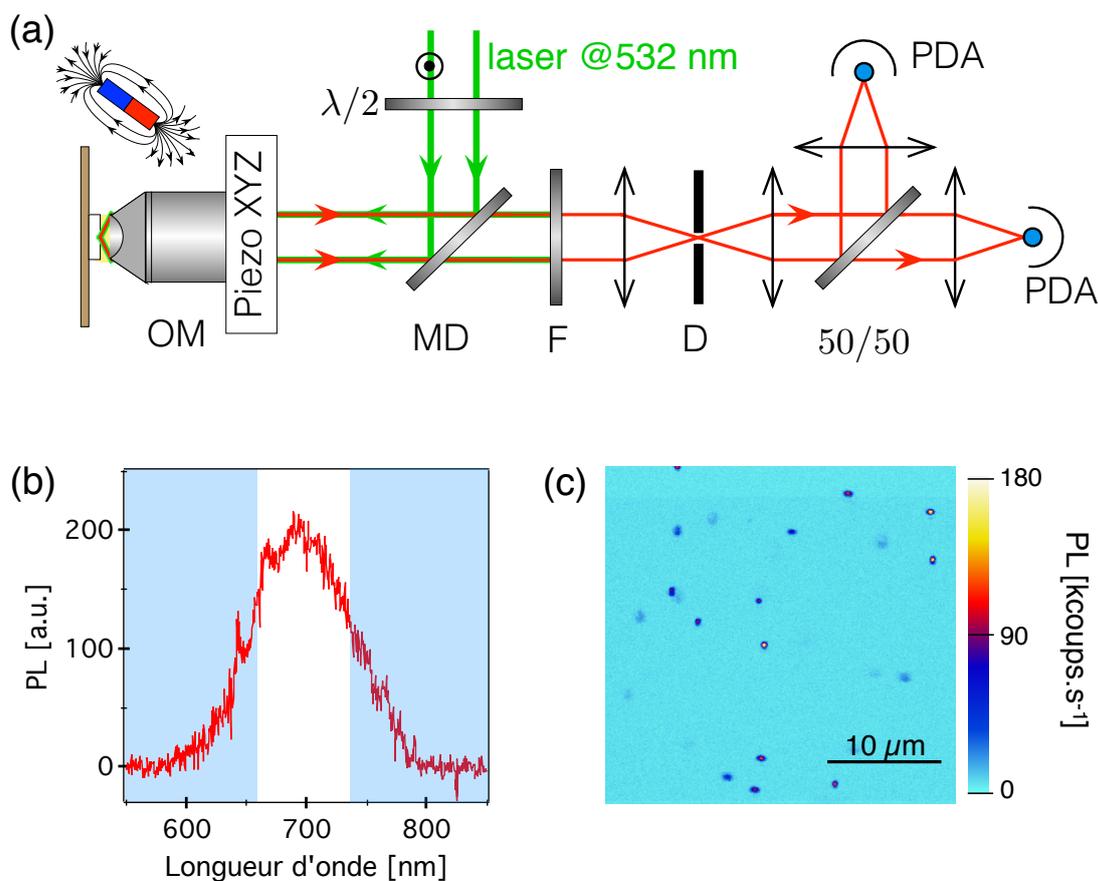
La première partie de mon travail de thèse a consisté à construire un dispositif expérimental permettant de détecter des centres NV uniques dans des échantillons de diamant massif et de contrôler leur état de spin électronique de manière cohérente.

## A.1 Détection de centres NV à l'échelle individuelle

Pour détecter les centres NV dans le diamant, la technique standard utilisée repose sur la microscopie optique confocale. Le montage expérimental que j'ai construit durant ma thèse est schématisé sur la Figure A.1 (a). Son principe consiste à scanner optiquement l'échantillon de diamant, afin de détecter l'emplacement de pics de fluorescence correspondant à des centres colorés [22].

### A.1.1 Dispositif expérimental

L'excitation des centres NV est réalisée au moyen d'un laser continu  $\lambda = 532$  nm (Coherent Verdi), sous une puissance typique de  $300 \mu\text{W}$ , qui correspond à la puissance de saturation de la transition radiative du centre NV pour notre dispositif expérimental. Une lame  $\lambda/2$  permet de contrôler la polarisation du laser afin d'exciter de manière optimale le centre NV [92, 167]. Le laser d'excitation est réfléchi par un miroir dichroïque, puis focalisé dans l'échantillon de diamant par l'intermédiaire d'un objectif de microscope à immersion de grande ouverture numérique (Olympus  $\times 60$ , O.N. 1,35). Pour balayer l'échantillon, l'objectif est fixé sur une platine piézoélectrique 3 axes (MadCity Labs Nano-PDQ 375, extension  $75 \times 75 \times 50 \mu\text{m}$ , résolution 0,1/0,15 nm) commandée par ordinateur. La lumière de photoluminescence provenant de l'échantillon est collectée par ce même objectif de microscope puis transmise par le miroir dichroïque. Elle est alors focalisée dans un trou de confocalité de diamètre  $50 \mu\text{m}$ . Ce filtrage spatial permet d'augmenter le rapport signal du bruit de la détection, en ne conservant que la lumière provenant d'une épaisseur de l'échantillon de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  autour du plan focal de l'objectif [188]. Un filtre interférentiel, de largeur 75 nm et centré à la longueur d'onde  $\lambda = 697$  nm, permet d'éliminer la



**FIGURE A.1 :** (a) Schéma du montage expérimental. OM : objectif de microscope. MD : miroir dichroïque. D : trou de confocalité, diamètre  $50\mu\text{m}$ . F : filtre interférentiel. PDA : photodiode à avalanche. (b) Spectre de photoluminescence d'un centre NV unique, enregistré sous une longueur d'onde d'excitation de  $\lambda = 532\text{ nm}$ . La chaîne de détection de notre dispositif expérimental n'est sensible qu'à la partie du spectre marquée en blanc sur la figure. (c) Exemple de scan optique d'un diamant massif ultrapur. Les maxima de fluorescence indiquent l'emplacement de centres NV uniques.

lumière résiduelle d'excitation laser et de ne conserver que le signal de photoluminescence du centre NV, comme indiqué sur la Figure A.1 (b). L'émission des centres NV est finalement détectée par deux photodiodes à avalanche fonctionnant en régime de comptage de photons (PerkinElmer, SPCM-AQRH-15), disposées en configuration de Hanbury-Brown et Twiss [189]. Les taux de comptage sont enregistrés par une carte d'acquisition National Instruments (NI PCIe-6323, X Series).

En mesurant le signal de photoluminescence pour chaque position de l'objectif, il est possible de réaliser des scans optiques de l'échantillon de diamant, à une profondeur donnée dans l'échantillon. Un exemple typique de scan optique d'un échantillon de diamant ultra-

pur est proposé sur la Figure A.1 (c). Chaque tâche brillante correspond à l'émission de photoluminescence (PL) d'un centre NV individuel. Sur notre montage expérimental, les taux de comptages typiques pour un centre NV unique sont de l'ordre de  $180 \text{ kcoups.s}^{-1}$  pour une puissance optique d'excitation de  $300 \mu\text{W}$ . Une courbe de saturation typique du signal de photoluminescence associé à un centre NV unique est montré sur la Figure B.5 de l'Annexe B. Un fois le scan réalisé, l'objectif de microscope est positionné à l'emplacement du centre NV que l'on souhaite examiner. Un programme d'asservissement en position analysant le signal de photoluminescence et reposant sur une marche aléatoire dans les trois directions de l'espace permet alors de s'affranchir des dérives mécaniques et thermiques du montage expérimental.

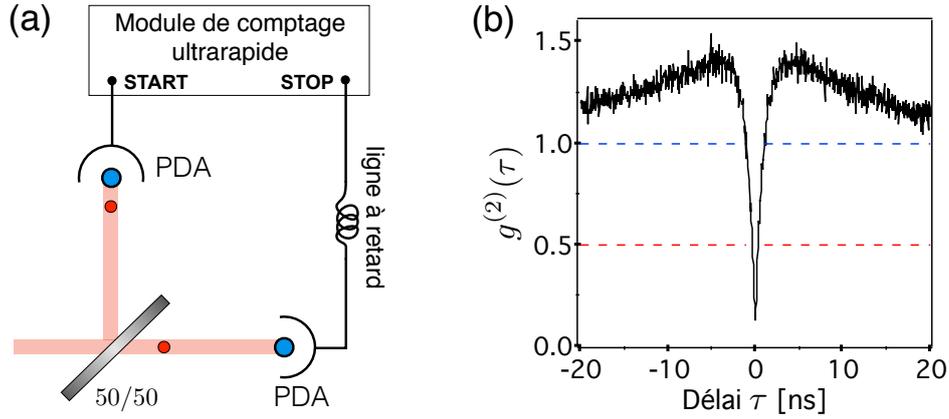
### A.1.2 Vérification de l'unicité des centres

L'unicité des centres NV est vérifiée en étudiant les corrélations temporelles du signal de fluorescence, via la mesure de la fonction d'autocorrélation en intensité  $g^{(2)}(\tau)$  [190]. Cette fonction est définie par la formule :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (\text{A.1})$$

où  $I(t)$  représente l'intensité du signal de fluorescence détecté au temps  $t$ , et  $\langle \dots \rangle$  indique la moyenne sur tous les temps  $t$ . Cette fonction caractérise la probabilité de détecter conjointement un premier photon, suivi d'un second un temps  $\tau$  plus tard. Pour des temps  $\tau$  beaucoup plus long que la durée de vie du centre NV, les photons arrivent de manière indépendantes. En d'autres termes, les deux intensités  $I(t)$  et  $I(t+\tau)$  sont non corrélées et la condition de stationnarité implique que  $g^{(2)}(\tau \rightarrow \infty) = 1$ . Par contre, au retard nul, puisque qu'un centre unique ne peut émettre qu'un seul photon à la fois, la probabilité de détecter deux photons dans un intervalle de temps très petit devant la durée de vie de l'état excité du centre NV, tend vers zéro, soit  $g^{(2)}(0) = 0$ . Pour  $N$  émetteurs identiques, cette valeur devient :  $g^{(2)}(\tau) = 1 - \frac{1}{N}$  [191]. Ce phénomène d'anticorrélation correspondant à  $g^{(2)}(0) < 1$ , est la caractéristique de l'émission d'un rayonnement quantique, qui ne peut s'expliquer de manière classique [191, 192]. La condition permettant de déterminer que l'émetteur est unique est  $g^{(2)}(\tau) < 1/2$ .

Un seul détecteur peut en principe suffire à calculer la fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}(\tau)$ . Cependant, les photodiodes à avalanche possèdent en pratique un temps mort de 40 ns, qui correspond à quatre fois la durée de vie du niveau excité du centre NV [79, 80]. Afin de s'affranchir de ce temps mort, nous construisons un interféromètre de Hanbury Brown



**FIGURE A.2 :** (a) Principe de l'interféromètre de Hanbury Brown et Twiss, en régime de comptage de photons. Deux photodiodes à avalanche sont disposées de part et d'autre d'une lame séparatrice 50/50. Un premier photon déclenche le démarrage du chronomètre d'un module de comptage ultrarapide (entrée START). Ce chronomètre s'arrête quand un photon est détecté sur l'autre voie (entrée STOP). La normalisation adéquate de l'histogramme des temps séparant ces deux détections permet d'accéder à la fonction d'autocorrélation en intensité  $g^{(2)}(\tau)$ . (b) Fonction d'autocorrélation en intensité  $g^{(2)}(\tau)$  d'un centre NV unique.  $g^{(2)}(0) < 1/2$  indique l'unicité de l'émetteur.

et Twiss utilisant deux détecteurs [189]. Ce dispositif, schématisé Figure A.2 (a), consiste à disposer les deux photodiodes à avalanche de part et d'autre d'une lame séparatrice 50/50. Un photon arrivant sur la première voie déclenche le démarrage du chronomètre (entrée START), du module de comptage ultrarapide (PicoQuant, Pico-Harp300). La détection d'un second photon sur l'autre voie (entrée STOP), arrête le chronomètre. Le module de comptage enregistre l'histogramme des temps séparant ces deux détections. Une ligne à retard est utilisée sur la deuxième voie pour contourner le temps mort du module ( $\sim 80$  ns). La détection est ainsi seulement limitée par le temps de gigue des détecteurs, qui est de l'ordre de 700 ps pour ceux que nous utilisons. L'histogramme des délais entre deux détections est enfin normalisé pour obtenir la fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}(\tau)$  [62].

La Figure A.2 (b) présente la fonction d'autocorrélation en intensité  $g^{(2)}(\tau)$  enregistrée sur un centre NV unique. Au retard nul,  $g^{(2)}(0) < 1/2$  indique l'émission de photons uniques et donc de la présence d'un émetteur quantique individuel au point focal de l'objectif de microscope. Le phénomène de groupement de photons correspondant à  $g^{(2)}(\tau) > 1$  provient de la présence de l'état métastable [62, 193].

## A.2 Manipulation de l'état de spin

### A.2.1 Génération du champ magnétique

L'état du spin électronique du centre NV est manipulé au moyen d'un champ magnétique micro-onde. Pour appliquer ce champ magnétique sur les centres NV, l'échantillon de diamant est collé sur une plaque de circuit imprimé. Un fil de cuivre de diamètre  $20 \mu\text{m}$  est plaqué sur le diamant et soudé sur l'extrémité des pistes de cuivre. L'entrée du circuit est branchée à un générateur micro-onde (modèles Rohde & Schwarz SMF et SMB) tandis que la sortie est branchée sur une résistance  $50 \Omega$ . La fréquence et l'intensité du champ micro-onde rayonné par le fil de cuivre sont contrôlées par ordinateur en paramétrant le générateur micro-onde.

### A.2.2 Séquences impulsionnelles

Les impulsions laser sont créées en utilisant un modulateur acousto-optique (AA Opto-Electronic), installé en double passage afin d'optimiser le taux d'extinction. Le temps de montée des impulsions laser est de l'ordre de 10 ns. Les impulsions micro-ondes sont produites par l'intermédiaire d'un commutateur micro-ondes (Mini-circuits, ZASW-2-50DR+). Ces deux appareils sont contrôlés par une carte de génération d'impulsions (Spincore, modèle PulseBlaster ESR-PRO, fréquence d'horloge : 400 MHz). Le signal de photoluminescence est enregistré par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition ultrarapide synchronisée avec la carte de génération d'impulsions (FastComTech, modèle P7889, résolution minimale 0,1 ns).

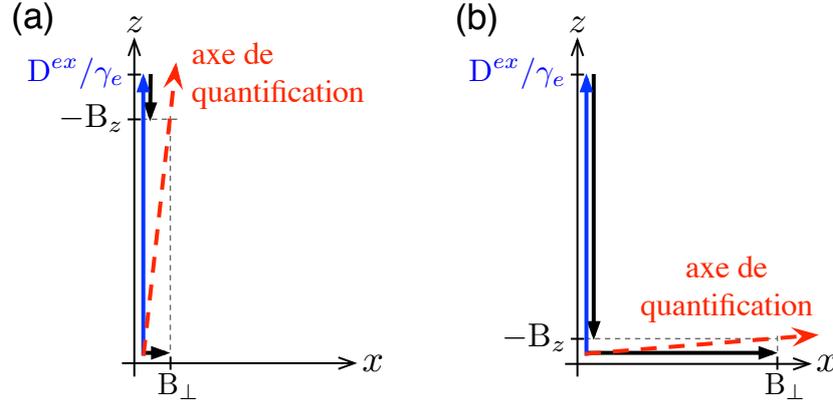
### A.2.3 Alignement du champ magnétique aux croisements de niveaux

Aux alentours des croisements de niveaux dans la structure des états du centre NV [cf. Figure 3.2], la procédure d'alignement du champ magnétique exploite la forte dépendance du niveau de photoluminescence du centre NV vis-à-vis de l'angle entre l'orientation du champ magnétique et son axe [167].

En considérant que le champ magnétique se trouve dans le plan  $(x, 0, z)$  du laboratoire, l'hamiltonien lié au seul spin électronique dans l'état excité s'écrit :

$$\mathcal{H}_e^{ex} = D^{ex} \hat{S}_z^2 - \gamma_e B_z \hat{S}_z + \frac{\gamma_e B_{\perp}}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \quad (\text{A.2})$$

En champ magnétique faible, autrement dit, loin du croisement de niveaux, la composante perpendiculaire du champ  $B_{\perp}$  est négligeable devant la composante longitudinale du champ



**FIGURE A.3 :** (a) En champ magnétique faible, tel que  $|B| \ll D^{ex}/\gamma_e$ , la composante perpendiculaire du champ magnétique,  $B_{\perp}$ , est négligeable devant la composante d'interaction spin-spin. L'axe de quantification est alors imposé par l'axe du centre NV, suivant la direction  $z$ . (b) Au voisinage du croisement de niveaux, l'effet Zeeman longitudinal compense l'interaction spin-spin et l'axe de quantification est alors défini par la direction de la composante perpendiculaire du champ magnétique  $B_{\perp}$ .

effectif :  $|D^{ex}/\gamma_e - B_z|$ . L'axe de quantification de l'opérateur de spin  $\hat{S}$  est alors bien défini par l'axe du centre NV situé suivant la direction  $z$ , comme schématisé sur la Figure A.3 (a). Par contre, aux alentours du croisement de niveaux dans l'état excité, l'effet Zeeman longitudinal compense l'interaction spin-spin :  $\gamma_e B_z \sim D^{ex}$ . Dans ce cas, la composante perpendiculaire du champ n'est plus négligeable et c'est alors elle qui impose l'axe de quantification du système [Figure A.3 (b)]. L'état propre du système devient alors un mélange d'états entre l'état brillant  $|0_e\rangle$  et l'état noir  $|-1_e\rangle$ , d'où une chute du signal de fluorescence à l'approche du croisement de niveaux dans l'état excité.

En pratique, le champ magnétique statique est généré par un aimant permanent, placé sur une platine de translation 3-axes. L'alignement est effectuée "à la main", en augmentant peu à peu le champ magnétique, tout en maximisant le signal de photoluminescence émis par le centre NV étudié. La valeur du champ magnétique est déduit de la mesure de la fréquence de résonance du centre NV, en enregistrant des spectres de résonance magnétique.

# B

## Caractéristiques du signal de résonance magnétique en régime d'excitation continue

### Sommaire

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>B.1</b> | <b>Modélisation simplifiée de la dynamique de spin . . . . .</b>   | <b>153</b> |
| B.1.1      | Définition de la sensibilité en champ magnétique . . . . .         | 155        |
| B.1.2      | Dynamique du système . . . . .                                     | 156        |
| B.1.3      | Prédictions du modèle . . . . .                                    | 160        |
| <b>B.2</b> | <b>Comparaison aux mesures expérimentales . . . . .</b>            | <b>161</b> |
| B.2.1      | Evolution de la largeur et du contraste des raies de résonance . . | 162        |
| B.2.2      | Calcul de la sensibilité . . . . .                                 | 164        |

---

Cette annexe est consacrée à l'étude des performances de la méthode de résonance magnétique en mode continu (cf. §2.1). Nous cherchons en particulier à quantifier l'élargissement de puissance de la raie de résonance induit à la fois par l'excitation optique et par l'excitation micro-onde appliquées en continu. Nous allons nous placer dans le contexte de la magnétométrie et allons chercher à déterminer quelles sont les valeurs des puissances optiques et micro-ondes qui optimisent la sensibilité en champ magnétique de cette méthode de détection. La première partie sera consacrée à la détermination théorique de cette sensibilité au moyen d'un modèle volontairement simplifié de la dynamique de spin (§B.1). Dans une deuxième partie, nous confronterons les prédictions de ce modèle aux mesures expérimentales (§B.2).

### B.1 Modélisation simplifiée de la dynamique de spin

L'utilisation du centre NV comme magnétomètre repose sur la détection optique de l'effet Zeeman sur ses états de spin électronique<sup>1</sup>. En se plaçant dans le cas le plus simple où l'axe du centre NV est parallèle à la direction du champ magnétique  $B$  que l'on souhaite mesurer et en négligeant la composante de contrainte  $E$  [cf. Eq. (2.2)], l'hamiltonien du système s'écrit en unités de fréquence sous la forme :

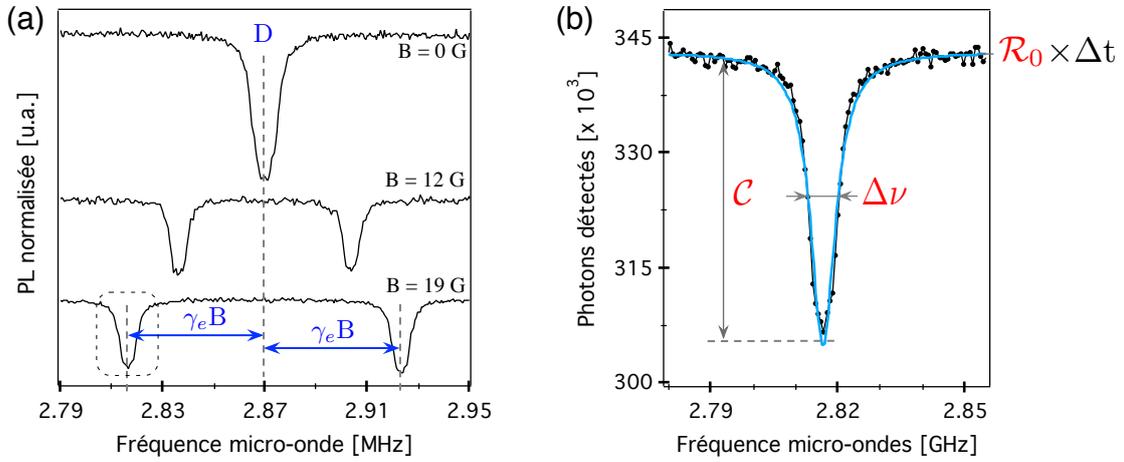
$$\hat{\mathcal{H}}_e \simeq D\hat{S}_z^2 + \gamma_e B \hat{S}_z, \quad (\text{B.1})$$

---

1. Le lecteur désirant s'informer plus en détail de l'utilisation du spin électronique du centre NV comme magnétomètre pourra se référer au mémoire de thèse de Loïc Rondin [194].

## B. Caractéristiques du signal de résonance magnétique en régime d'excitation continue

où  $\{x, y, z\}$  définit un trièdre orthogonal direct où la direction  $z$  correspond à l'axe du centre NV,  $D$  est la constante d'interaction spin-spin et  $\gamma_e \simeq 2,80 \text{ MHz} \cdot \text{G}^{-1}$  est le rapport gyromagnétique du spin électronique du centre NV. Les états propres de ce système sont donc les trois états propres de l'opérateur de projection de spin électronique sur l'axe  $z$  du centre NV :  $\{|-1_e\rangle, |0_e\rangle, |+1_e\rangle\}$ . Si le champ magnétique est suffisamment intense, deux raies de résonance correspondant aux transitions depuis l'état  $|0_e\rangle$  vers les états  $| -1_e\rangle$  et  $|+1_e\rangle$  et associées aux fréquences respectives  $\nu_{-1} = D - \gamma_e B$  et  $\nu_{+1} = D + \gamma_e B$ , sont visibles sur le spectre de résonance magnétique, comme illustré sur la Figure B.1 (a).



**FIGURE B.1 :** (a) Spectres de résonance magnétique enregistrés sur un centre NV unique par la méthode de résonance magnétique en mode continu. En présence d'un champ magnétique statique  $B$  aligné parallèlement à l'axe du centre NV, les fréquences associées aux deux transitions de spin électronique valent  $\nu_{-1} = D - \gamma_e B$  et  $\nu_{+1} = D + \gamma_e B$  [cf. Eq. (B.1)]. (b) Zoom sur la raie de résonance encadrée en pointillés sur le spectre de gauche. Les paramètres de la raie que nous considérons dans notre modèle sont les grandeurs  $\mathcal{C}$ ,  $\Delta\nu$  et  $\mathcal{R}_0$ , associées respectivement au contraste de la raie, à sa largeur à mi-hauteur et au taux de comptage hors résonance.  $\Delta t$  représente le temps total d'acquisition du spectre.

La mesure de la fréquence centrale associée, par exemple, à la raie de résonance de plus basse fréquence  $\nu_{-1}$  fournit directement la valeur du champ magnétique  $B$  selon la formule :  $B = (D - \nu_{-1})/\gamma_e$ . Ainsi, la plus petite variation de champ magnétique  $\delta B$  détectable par cette mesure est liée au plus petit déplacement  $\delta\nu$  de la raie de résonance décelable sur le spectre par l'expression :  $\delta B = \delta\nu/\gamma_e$ . La détection de cette variation de fréquence  $\delta\nu$  est affectée par le bruit de photons lié à la lecture optique de l'état de spin, par la largeur  $\Delta\nu$  non-nulle de la raie de résonance, ainsi que par le contraste  $\mathcal{C}$  imparfait [Figure B.1 (b)]. Dans le prochain paragraphe, nous allons exprimer la sensibilité

en champ magnétique de la méthode de résonance magnétique en mode continu en fonction des grandeurs caractéristiques de la raie de résonance.

### B.1.1 Définition de la sensibilité en champ magnétique

De manière générale, le profil de la raie de résonance magnétique, défini comme l'évolution du taux de comptage  $\mathcal{R}$  en fonction de la fréquence  $\nu_{\text{MW}}$  du champ micro-onde appliqué au centre NV, peut être modélisée par la fonction :

$$\mathcal{R}(\nu_{\text{MW}}) = \mathcal{R}_0 \left\{ 1 - \mathcal{C} \cdot \mathcal{F} \left( \frac{\nu_0 - \nu_{\text{MW}}}{\Delta\nu} \right) \right\} \quad (\text{B.2})$$

où  $\mathcal{R}_0$  correspond au taux de comptage hors résonance,  $\nu_0$  est la fréquence centrale de la raie de résonance,  $\mathcal{C}$  indique son contraste et la fonction  $\mathcal{F}$  représente le type de profil de raie, de largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu$  et tel que  $\mathcal{F}(\nu_{\text{MW}} = \nu_0) = 1$ , comme indiqué sur le spectre de la Figure B.1 (b).

En considérant un temps total d'acquisition  $\Delta t$ , le signal de résonance magnétique  $\mathcal{S}(\nu_{\text{MW}})$  est relié au taux de comptage par  $\mathcal{S}(\nu_{\text{MW}}) = \mathcal{R}(\nu_{\text{MW}})\Delta t$ . Ce signal est affecté d'un bruit de photons obéissant à une distribution de Poisson et possède donc un écart-type égal à  $\sqrt{\mathcal{R}(\nu_{\text{MW}})\Delta t}$ . Or, une petite variation  $\delta\nu$  de la fréquence de résonance de la transition occasionne une variation du signal donnée au premier ordre par :

$$\delta\mathcal{S}(\nu_{\text{MW}}) \simeq \frac{\partial\mathcal{S}}{\partial\nu_{\text{MW}}} \delta\nu = \frac{\partial\mathcal{R}}{\partial\nu_{\text{MW}}} \delta\nu \Delta t \quad (\text{B.3})$$

Ainsi, au premier ordre, le rapport signal sur bruit de cette détection limitée par le bruit de photon s'écrit donc :

$$\text{SNR} = \frac{\left( \frac{\partial\mathcal{R}}{\partial\nu_{\text{MW}}} \right) \delta\nu \Delta t}{\sqrt{\mathcal{R}(\nu_{\text{MW}})\Delta t}} \quad (\text{B.4})$$

La sensibilité en champ magnétique  $\eta$  peut être définie telle que :

$$\eta = \delta B \sqrt{\Delta t} \quad (\text{B.5})$$

où  $\delta B = \delta\nu/\gamma_e$  représente la plus petite variation de champ magnétique détectable pendant le temps d'acquisition  $\Delta t$ . Cette sensibilité peut être déduite de l'équation (B.4) en considérant un rapport signal sur bruit égal à 1. Son expression vaut alors :

$$\eta = \delta B \sqrt{\Delta t} = \frac{\delta\nu}{\gamma_e} \sqrt{\Delta t} \simeq \frac{1}{\gamma_e} \frac{\sqrt{\mathcal{R}}}{\max \left| \frac{d\mathcal{R}}{d\nu_{\text{MW}}} \right|} \quad (\text{B.6})$$

En utilisant les paramètres de raie définis précédemment [cf. Eq. (B.2)] et en tenant compte du faible contraste de la raie résonance, la sensibilité peut être approchée par la

formule :

$$\eta \simeq \mathcal{P}_F \frac{1}{\gamma_e} \frac{\Delta\nu}{\mathcal{C}\sqrt{\mathcal{R}_0}} \quad (\text{B.7})$$

où  $\mathcal{P}_F$  est un coefficient relatif au profil de raie et  $\Delta\nu$  représente la largeur à mi-hauteur de la raie. Nous verrons dans la suite que les spectres de résonance magnétique en mode continu présentent un profil de raie lorentzien dû au phénomène d'élargissement de puissance (cf. §B.1.3). Dans ce cas,  $\mathcal{P}_F = 4/3\sqrt{3} \simeq 0,77$ .

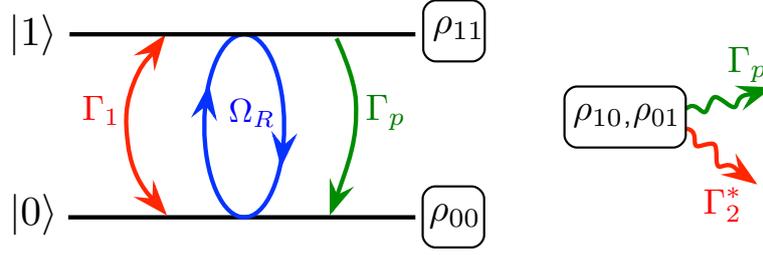
D'après l'équation (B.7), la sensibilité peut être améliorée en diminuant la largeur  $\Delta\nu$  de la raie de résonance. En effet, cette largeur est affectée par le phénomène d'élargissement de puissance inhérent aux excitations continues optique et micro-onde (cf. §2.1) [154,155]. Cet effet peut néanmoins être éliminé en diminuant les puissances optique et micro-onde utilisées. Cette manière de procéder a cependant comme inconvénient de réduire à la fois le contraste de la raie et le taux de comptage  $\mathcal{R}_0$ , ce qui peut potentiellement altérer la sensibilité en champ magnétique de la mesure [cf. Eq. (B.7)]. Nous allons donc modéliser la dynamique de spin électronique du centre NV sous excitation conjointe optique et micro-onde, afin de trouver le compromis entre la puissance du laser et la puissance du champ micro-onde qui minimise la sensibilité en champ magnétique de la mesure.

### B.1.2 Dynamique du système

Nous voulons maintenant établir un modèle simple permettant de remonter au profil de raie, en fonction de la puissance optique et de la puissance micro-onde utilisées pour enregistrer le spectre de résonance magnétique. Ainsi, nous allons nous concentrer sur la transition de plus basse fréquence [cf. Figure B.1 (a)], correspondant à la transition depuis l'état  $|0_e\rangle$  vers l'état  $|-1_e\rangle$ . Nous supposons que les deux transitions de spin électronique sont suffisamment éloignées en fréquence pour pouvoir négliger la présence de populations du système dans les états associés à la projection de spin électronique  $m_s = +1$ . Afin d'alléger les notations, nous rebaptisons dans la suite de cette annexe les états  $|0_e\rangle$  et  $|-1_e\rangle$  respectivement  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ .

#### Hypothèses de modélisation

Bien qu'un plus grand nombre d'états soit nécessaire pour traiter de manière rigoureuse la dynamique de spin sous excitation optique (cf. §1.1.2), nous allons volontairement considérer un système à deux niveaux fermé, composé des deux états  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ . L'effet du pompage optique sera alors représenté par un taux de transfert des populations depuis l'état  $|1\rangle$  vers l'état  $|0\rangle$ , comme schématisé sur la Figure B.2. Nous allons également ajou-



**FIGURE B.2 :** Représentation des taux de transition affectant les différentes composantes de la matrice densité  $\hat{\rho}$  du système composé des deux états  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ . Les flèches rouges indiquent les taux intrinsèques de relaxation des populations  $\Gamma_1$  et des cohérences  $\Gamma_2^*$  du système. Les flèches vertes  $\Gamma_p$  et  $\Gamma_c$  indiquent respectivement le taux de polarisation du système dans l'état  $|0\rangle$  et de destruction des cohérences induits par le pompage optique.  $\Omega_R$  correspond à la fréquence de l'oscillation de Rabi induite entre les deux niveaux par le champ magnétique micro-onde à résonance avec la transition.

ter de manière phénoménologique les taux de relaxation intrinsèques liés au couplage du système avec son environnement.

L'état du système à deux niveaux sera décrit par la matrice densité  $\hat{\rho}$ . Le taux de comptage  $\mathcal{R}$  est fonction des populations en régime stationnaire  $\rho_{00}^{st}$  et  $\rho_{11}^{st}$ , suivant la relation :

$$\mathcal{R}(\nu_{\text{MW}}) = \text{PL}_0 \cdot \rho_{00}^{st} + \text{PL}_1 \cdot \rho_{11}^{st} \quad (\text{B.8})$$

où  $\text{PL}_0$  et  $\text{PL}_1$  désignent les taux de comptage détectés quand le centre NV est respectivement dans les états  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ . Ces taux sont proportionnels au nombre moyen de cycles optiques qu'entreprend le centre NV par seconde sous une puissance d'excitation optique  $\mathcal{P}_{opt}$  donnée. Puisque nous ne prenons pas en compte dans notre modèle les états excités du centre NV, nous allons introduire "à la main" la dépendance des deux niveaux de photoluminescence vis-à-vis de la puissance optique et considérer qu'ils suivent une loi habituelle de saturation avec la puissance optique :

$$\text{PL}_0 = \text{PL}_0^\infty \frac{s}{1+s} \quad \text{et} \quad \text{PL}_1 = \text{PL}_1^\infty \frac{s}{1+s} \quad (\text{B.9})$$

où  $s = \mathcal{P}_{opt}/\mathcal{P}_{sat}$  est le paramètre de saturation de la transition radiative, défini comme le rapport de la puissance optique  $\mathcal{P}_{opt}$  sur la puissance de saturation  $\mathcal{P}_{sat}$  de la transition. Notons que  $\text{PL}_1^\infty < \text{PL}_0^\infty$  provenant du passage plus fréquent dans le niveau métastable quand le système est dans l'état  $|1\rangle$  par rapport à l'état  $|0\rangle$ . En posant  $\Delta\text{PL} = (\text{PL}_0^\infty - \text{PL}_1^\infty)$  et en utilisant la relation  $\rho_{00} + \rho_{11} = 1$  pour un système fermé, l'équation (B.9)

peut être simplifiée en :

$$\mathcal{R}(\nu_{\text{MW}}) = (\text{PL}_0^\infty - \Delta\text{PL} \cdot \rho_{11}^{st}) \frac{s}{1+s} \quad (\text{B.10})$$

Il suffit donc de déterminer la valeur de la population stationnaire  $\rho_{11}^{st}$  de l'état  $|1\rangle$  pour remonter au profil de raie.

L'évolution temporelle du système est régi par l'équation de Liouville :

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{2\pi}{i} [\hat{\mathcal{H}}_{\text{MW}}, \hat{\rho}] + \left\{ \frac{d\hat{\rho}}{dt} \right\}_{\text{intr}} + \left\{ \frac{d\hat{\rho}}{dt} \right\}_{\text{pomp}} \quad (\text{B.11})$$

où  $\hat{\rho}$  est la matrice densité représentant l'état du système,  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{MW}}$  représente l'hamiltonien d'interaction du système avec le champ magnétique micro-onde, considéré homogène à une fréquence, et les deux derniers termes représentent respectivement l'effet des relaxations intrinsèques et liés au pompage optique du système. L'hamiltonien décrivant le couplage magnétique entre le spin du système et le champ micro-onde s'écrit [153] :

$$\mathcal{H} = \left\{ \nu_0 |1\rangle\langle 1| + \frac{\Omega_R}{2} (e^{-i2\pi\nu_{\text{MW}}t} |0\rangle\langle 1| + e^{i2\pi\nu_{\text{MW}}t} |1\rangle\langle 0|) \right\} \quad (\text{B.12})$$

où  $\nu_0 = D - \gamma_e B$  est la fréquence de la transition et  $\Omega_R$  est la fréquence Rabi de l'interaction magnétique dipolaire. Cette fréquence Rabi s'écrit en fonction de l'amplitude  $b_{\text{MW}}$  du champ magnétique micro-onde selon la formule  $\Omega_R = \sqrt{2}\gamma_e b_{\text{MW}}$ , où  $\gamma_e$  est le rapport gyromagnétique du spin électronique du centre NV. Les différents taux de relaxation affectant les populations et les cohérences du système sont résumés sur la Figure B.2 et sont détaillés dans le prochain paragraphe.

### Taux de relaxation du système

Les taux de relaxation intrinsèques résultent des interactions non-contrôlées du centre NV avec son environnement. Le taux de relaxation intrinsèque des populations  $\Gamma_1$  est lié au couplage avec des phonons de la matrice de diamant. A température ambiante, il est de l'ordre de  $\Gamma_1 \simeq 1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  [99]. Les cohérences sont quant à elles détruites à un taux :

$$\Gamma_2^* = \frac{2\sqrt{\ln(2)}}{\pi T_2^*} \quad (\text{B.13})$$

sous l'action du champ magnétique aléatoire fluctuant produit par le bain de spins entourant le centre NV. Pour les diamants ultrapurs d'abondance naturelle en  $^{13}\text{C}$ , ce taux est limité par l'interaction avec le bain de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  et vaut environ  $\Gamma_2^* \simeq 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  [46, 103] (cf. §2.1).

L'excitation laser affecte à la fois les populations et les cohérences du système. Nous avons vu au premier chapitre que l'illumination laser pompait optiquement le centre NV dans l'état de spin  $|0\rangle$ . Comme nous ne considérons pas ici les transitions vers l'état excité et l'état métastable, nous allons modéliser le pompage optique par un taux effectif  $\Gamma_p$  transférant les populations de l'état  $|1\rangle$  vers l'état  $|0\rangle$ . Ce taux de polarisation est lié au nombre de cycles optiques par seconde. A l'instar des taux de comptage  $PL_0$  et  $PL_1$ , il peut donc être modélisé par une loi de saturation :

$$\Gamma_p = \Gamma_p^\infty \frac{s}{1+s} \quad (\text{B.14})$$

où  $s = \mathcal{P}_{opt}/\mathcal{P}_{sat}$  est le paramètre de saturation de la transition et  $\Gamma_p^\infty$  est le taux de polarisation pour  $\mathcal{P}_{opt} \gg \mathcal{P}_{sat}$ . Ce taux est fixé par la durée de vie de l'état métastable qui est de l'ordre de 200 ns [79], conduisant à  $\Gamma_p^\infty \simeq 5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Les cohérences sont également affectées lors du passage dans l'état excité. Nous considérons que le taux de déphasage des cohérences dû au laser suit également une loi de saturation de même paramètre  $s$  :

$$\Gamma_c = \Gamma_c^\infty \frac{s}{1+s} \quad (\text{B.15})$$

En première approximation, nous allons considérer que la destruction des cohérences dans l'état excité est uniquement due au processus d'émission spontanée<sup>2</sup>. Dans ce cas, pour des fortes puissances optiques,  $\Gamma_c$  tend vers l'inverse de la durée de vie de l'état excité, soit  $\Gamma_c^\infty \simeq 8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  [79, 80].

En développant l'équation (B.11), nous obtenons les équations de Bloch suivantes :

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = 2\pi \left( i \frac{\Omega_R}{2} (e^{i2\pi\nu_{MW}t} \rho_{10} - e^{-i2\pi\nu_{MW}t} \rho_{01}) - \Gamma_p \rho_{11} - \Gamma_1 (\rho_{11} - \rho_{00}) \right) \quad (\text{B.16a})$$

$$\frac{d\rho_{00}}{dt} = -\frac{d\rho_{11}}{dt} \quad (\text{B.16b})$$

$$\frac{d\rho_{01}}{dt} = 2\pi \left( i\nu_0 \rho_{01} - i \frac{\Omega_R}{2} e^{i2\pi\nu_{MW}t} (\rho_{11} - \rho_{00}) - (\Gamma_c + \Gamma_2^*) \rho_{01} \right) \quad (\text{B.16c})$$

$$\frac{d\rho_{10}}{dt} = -\frac{d\rho_{01}^*}{dt} \quad (\text{B.16d})$$

Pour éliminer la dépendance temporelle des coefficients, nous effectuons le changement de variable  $\rho'_{01} = e^{-i2\pi\nu_{MW}t} \rho_{01}$  et  $\rho'_{10} = e^{i2\pi\nu_{MW}t} \rho_{10}$ . En utilisant également la relation

2. Des études récentes [195, 196] ont montré que ce taux était globalement sous-estimé d'un facteur 2, car les cohérences sont également détruites par la déphasage du spin électronique dans l'état excité.

$\rho_{00} + \rho_{11} = 1$  pour un système fermé, le système se réduit à :

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = 2\pi \left( i\frac{\Omega_R}{2}(\rho'_{10} - \rho'_{01}) - (\Gamma_p + 2\Gamma_1)\rho_{11} + \Gamma_1 \right) \quad (\text{B.17a})$$

$$\frac{d\rho_{01'}}{dt} = 2\pi \left( i(\nu_0 - \nu_{\text{MW}})\rho_{01} - i\frac{\Omega_R}{2}(\rho_{11} - \rho_{00}) - (\Gamma_c + \Gamma_2^*)\rho_{01} \right). \quad (\text{B.17b})$$

$$(\text{B.17c})$$

### B.1.3 Prédications du modèle

En utilisant la relation  $\rho_{10} = \rho_{01}^*$ , la population stationnaire de l'état  $|1\rangle$  vaut donc :

$$\rho_{11}^{st} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_p + 2\Gamma_1} + \frac{\frac{\Omega_R^2(\Gamma_c + \Gamma_2^*)}{2(\Gamma_p + 2\Gamma_1)^2}}{(\nu_0 - \nu_{\text{MW}})^2 + (\Gamma_c + \Gamma_2^*)^2 + \frac{\Omega_R^2(\Gamma_c + \Gamma_2^*)}{\Gamma_p + 2\Gamma_1}} \quad (\text{B.18})$$

Ainsi, compte tenue de l'équation (B.10), le profil de raie est donc de type lorentzien, de largeur à mi-hauteur :

$$\Delta\nu = 2(\Gamma_c + \Gamma_2^*)\sqrt{1 + \frac{\Omega_R^2}{(\Gamma_c + \Gamma_2^*)(\Gamma_p + 2\Gamma_1)}} \quad (\text{B.19})$$

Ainsi, tant l'excitation laser, via les taux  $(\Gamma_p, \Gamma_c)$  que l'intensité du champ micro-onde, par la fréquence de Rabi  $\Omega_R$ , contribuent donc au phénomène d'élargissement de puissance de la raie de résonance.

Le contraste de la résonance magnétique est défini comme suit :

$$\mathcal{C} = \frac{\mathcal{R}(\nu_{\text{MW}} \rightarrow \infty) - \mathcal{R}(\nu_{\text{MW}} = \nu_0)}{\mathcal{R}(\nu_{\text{MW}} \rightarrow \infty)}, \quad (\text{B.20})$$

où  $\mathcal{R}(\nu_{\text{MW}} \rightarrow \infty)$  et  $\mathcal{R}(\nu_{\text{MW}} = \nu_0)$  représentent respectivement, à  $s$  et  $\Omega_R$  fixés, les taux de comptage détectés quand la fréquence du champ micro-onde est hors résonance et accordée sur celle de la transition. A l'aide de l'équation (B.10), le contraste s'écrit ainsi :

$$\mathcal{C} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta\text{PL}}{(\Gamma_p + 2\Gamma_1)\text{PL}_0^\infty - \Gamma_1\Delta\text{PL}} \cdot \frac{\Gamma_p}{1 + \frac{(\Gamma_c + \Gamma_2^*)(\Gamma_p + 2\Gamma_1)}{\Omega_R^2}}. \quad (\text{B.21})$$

Les mécanismes de pompage optique et de manipulation micro-onde agissent donc en opposé sur la valeur du contraste. En effet, le contraste croît en augmentant la puissance micro-onde mais décroît en augmentant la puissance laser.

Le taux de comptage hors résonance  $\mathcal{R}_0$  s'obtient en négligeant les termes proportionnels à  $\Omega_R$  dans le système d'équations (B.17). Hors résonance, les populations stationnaires

dépendent ainsi seulement de la compétition entre les mécanismes de dépolarisation intrinsèque et de pompage :

$$\rho_{11}^{st}(\Omega_R=0) = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_p + 2\Gamma_1}. \quad (\text{B.22})$$

En utilisant l'équation (B.10), le taux de photons détectés hors résonance s'écrit donc :

$$\mathcal{R}_0 = \left\{ \text{PL}_0^\infty - \Delta\text{PL} \cdot \frac{\Gamma_1}{\Gamma_p + 2\Gamma_1} \right\} \frac{s}{1+s}. \quad (\text{B.23})$$

### Formules simplifiées du contraste et de la largeur des raies

Les formules de la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu$ , du contraste  $\mathcal{C}$  et du taux de comptage hors résonance  $\mathcal{R}_0$ , associées aux équations respectives (B.19), (B.21), (B.23), peuvent être simplifiées en considérant les ordres de grandeurs relatifs des différents taux de relaxation dans notre expérience. En effet, nous utilisons au laboratoire des puissances optiques bien supérieures à  $3\mu\text{W}$ , qui correspond à la puissance optique du bruit de fond de la salle. Compte tenu de la valeur typique de la puissance de saturation  $\mathcal{P}_{sat} \simeq 300\mu\text{W}$ , nous pouvons donc restreindre l'application de notre modèle au paramètre de saturation  $s > 2 \cdot 10^{-2}$ . Dans ce cas, les taux intrinsèques de relaxation peuvent être négligés par rapport à ceux induits par le pompage optique :  $\Gamma_p \gg \Gamma_1$  et  $\Gamma_c \gg \Gamma_2^*$ . Les formules de la largeur à mi-hauteur et du contraste prennent alors des formes plus simples :

$$\Delta\nu \simeq \frac{\Gamma_c^\infty}{\pi} \sqrt{\frac{s}{1+s} + \frac{\Omega_R^2}{\Gamma_p^\infty \Gamma_c^\infty}} \quad (\text{B.24a})$$

$$\mathcal{C} \simeq \Theta \frac{1}{1 + \frac{\Gamma_p^\infty \Gamma_c^\infty}{\Omega_R^2} \left( \frac{s}{1+s} \right)^2}, \quad (\text{B.24b})$$

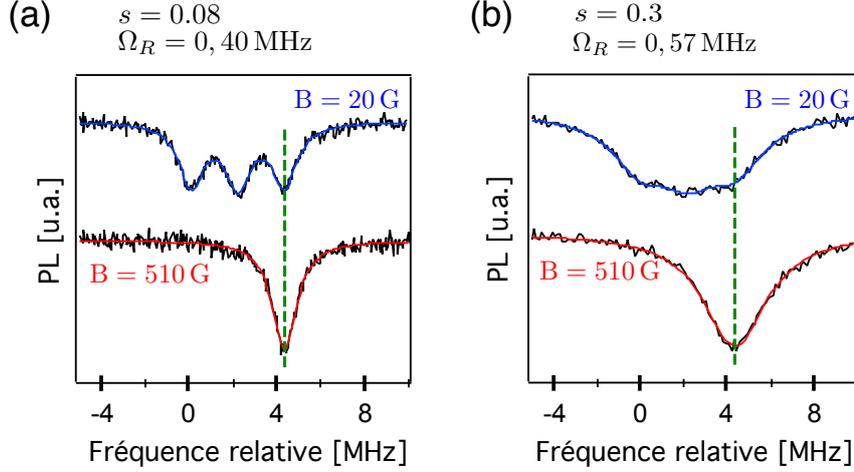
où  $\Theta = \Delta\text{PL}/2\text{PL}_0^\infty$ .

Le taux de comptage hors résonance peut également prendre une forme simplifiée :

$$\mathcal{R}_0 = \frac{\text{PL}_0^\infty + \text{PL}_1^\infty}{2} \cdot \frac{s}{1+s}. \quad (\text{B.25})$$

## B.2 Comparaison aux mesures expérimentales

Nous voulons vérifier la validité de notre modèle en mesurant comment la largeur de raie et le contraste évoluent en fixant, soit la puissance optique, soit la puissance micro-onde.

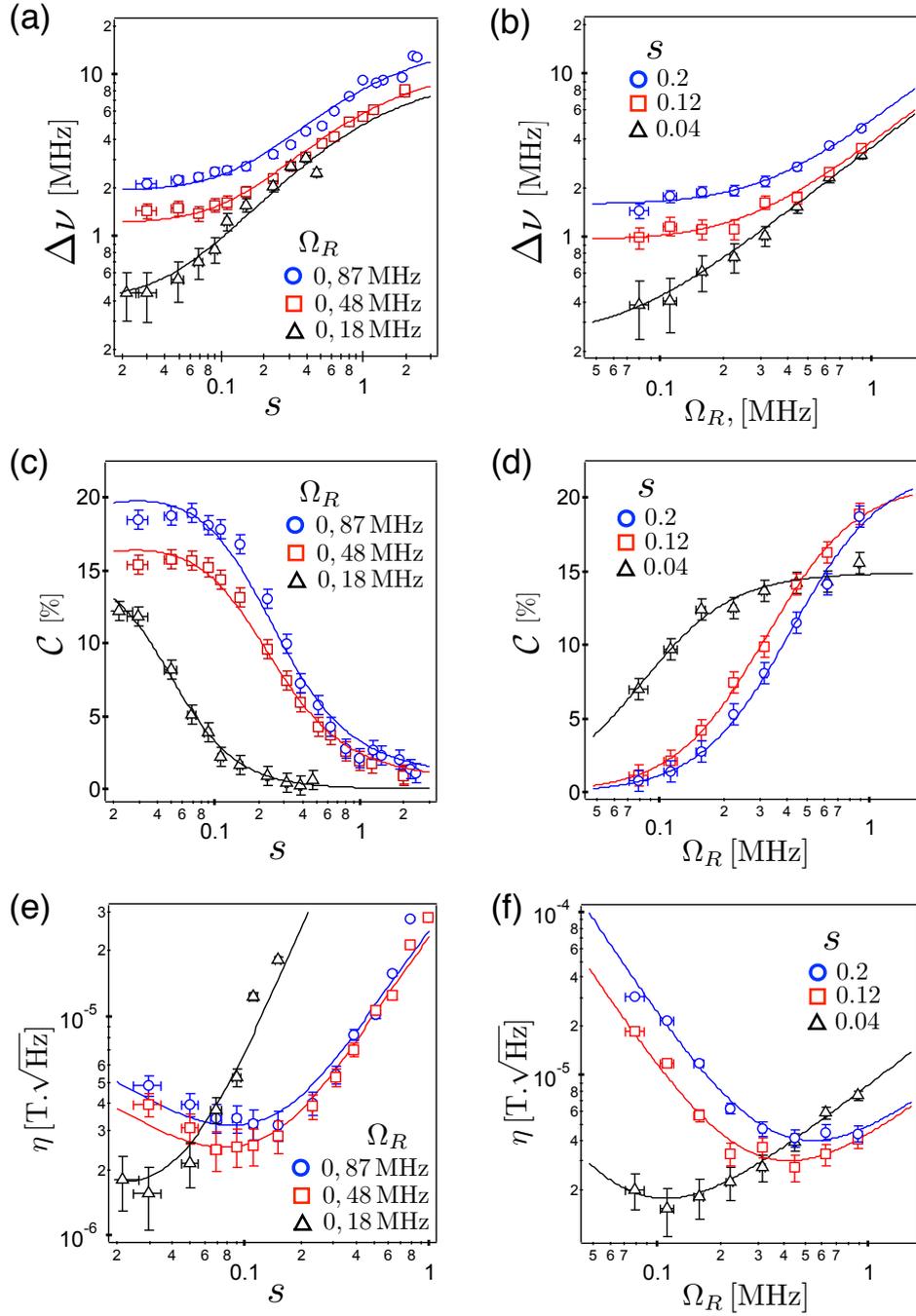


**FIGURE B.3 :** (a) et (b) Spectres mesurés en champ magnétique faible  $B = 20$  G (courbe bleue) et au croisement de niveaux dans l'état excité, correspondant à un champ magnétique de  $B = 510$  G appliqué parallèlement à l'axe du centre NV (courbe rouge). La polarisation totale du spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$  au croisement de niveau permet une détermination non ambiguë du contraste et de la largeur des raies de résonance. Les lignes correspondent à des ajustements par des fonctions lorentziennes.

### B.2.1 Evolution de la largeur et du contraste des raies de résonance

Précédemment, nous n'avons considéré qu'une transition entre les états de projection de spin électronique  $|0_e\rangle \rightarrow |-1_e\rangle$ . Cependant, le couplage hyperfin du spin électronique du centre NV au spin nucléaire de son noyau d'azote  $^{14}\text{N}$  intrinsèque induit une structure hyperfine comportant trois transitions séparées de  $A_N^{e,h} \simeq -2,16$  MHz, comme visible sur le spectre supérieur de la Figure B.3 (a) (cf. §2.1.2). Quand la largeur des raies de résonance devient plus importante que cet écartement hyperfin, les trois raies s'additionnent, comme illustré par le spectre supérieur sur la Figure B.3 (b). Dans ce cas-là, les mesures du contraste et de la largeur des raies individuelles ne peuvent être précises.

Pour remédier à ce problème, nous exploitons l'excellente polarisation du spin nucléaire du  $^{14}\text{N}$  à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité, en appliquant un champ magnétique d'amplitude  $B_0 \simeq 510$  G, parallèlement à l'axe du centre NV (cf. §3.1). Les spectres de résonance magnétique de centres NV enregistrés dans cette configuration de champ magnétique ne présentent plus alors qu'une seule raie de résonance, comme visible sur les spectres inférieurs des Figures B.3 (a) et (b). Ceci permet de déterminer sans ambiguïté à la fois le contraste et la largeur de la raie de résonance. Par la suite, les spectres de résonance magnétique en mode continu seront pris dans cette configuration de champ magnétique.



**FIGURE B.4 :** (a) - (d) Evolution de la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu$  et du contraste  $C$  de la raie de résonance pour les spectres enregistrés en mode continu, en fonction du paramètre de saturation optique  $s$  et de la fréquence Rabi  $\Omega_R$  du champ micro-onde. Les lignes représentent des ajustements par les formules (B.24). (e) - (f) Sensibilités spectrales correspondantes calculées d'après la formule (B.7).

### Mesure de la largeur et du contraste de la raie de résonance

Des spectres de résonance magnétique en régime continu sont enregistrés sur un centre NV unique en variant la puissance du laser et la puissance du champ micro-onde utilisées à chaque acquisition. Pour différents couples des paramètre de contrôle  $(s, \Omega_R)$ , un spectre de résonance magnétique en mode continu est enregistré. Pour chaque puissance micro-onde utilisée, la pulsation Rabi  $\Omega_R$  a été déterminée en effectuant une séquence d'oscillations de Rabi (cf. §1.1.3). Les valeurs du contraste et de la largeur de raie à mi-hauteur sont extraites en ajustant les spectres par une fonction lorentzienne.

L'évolution de la largeur  $\Delta\nu$  de la raie de résonance en fonction du paramètre de saturation  $s$ , pour différentes valeurs de la fréquence Rabi  $\Omega_R$  est donnée sur la Figure B.4 (a). Le cas réciproque, à paramètre de saturation  $s$  fixé, est tracé sur la Figure B.4 (b). Comme prédit par les équations (B.19) et (B.24a), la raie de résonance s'affine en diminuant conjointement les puissances optique et micro-onde mises en jeu. Nous retrouvons donc le comportement standard du phénomène d'élargissement de puissance.

Les comportements du contraste de la résonance en changeant les valeurs de la fréquence Rabi  $\Omega_R$  et du paramètre de saturation  $s$  sont représentés sur les Figures B.4 (c) et (d). Tandis que le contraste augmente avec l'augmentation de la puissance micro-onde, il diminue quand la puissance optique augmente, conformément à la prédiction de l'équation (B.24b).

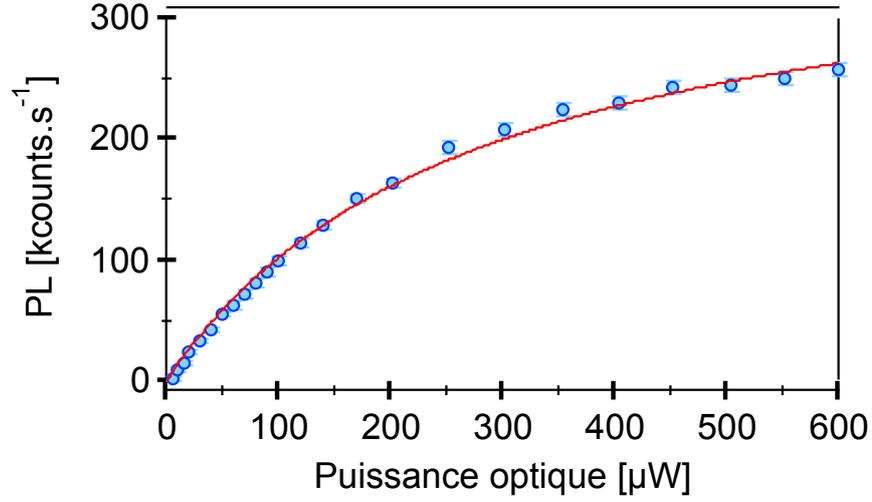
### B.2.2 Calcul de la sensibilité

D'après l'équation (B.7), pour pouvoir calculer la sensibilité de la mesure spectrale, il reste à déterminer la valeur du taux de comptage hors résonance,  $\mathcal{R}_0$ , en fonction du paramètre de saturation  $s$ . L'évolution du taux de fluorescence du centre NV en fonction de la puissance optique d'excitation  $\mathcal{P}_{opt}$  est tracée sur la Figure B.5. Le nombre de photons émis par le centre NV par seconde suit effectivement une loi de saturation du type :

$$\mathcal{R}_0 = \mathcal{R}_0^\infty \frac{s}{1 + s} \quad (\text{B.26})$$

où  $\mathcal{R}_0^\infty = 380 \pm 10 \text{ kcounts.s}^{-1}$  et  $s = \mathcal{P}_{opt}/\mathcal{P}_{sat}$ , avec  $\mathcal{P}_{sat} = 280 \pm 10 \mu\text{W}$ .

En utilisant ces mesures, la sensibilité est calculée d'après l'équation (B.7) et tracée sur les Figures B.4 (e) et (f), en fonction de  $s$  et  $\Omega_R$  respectivement. Ces courbes montrent qu'à puissance micro-onde donnée, la sensibilité présente effectivement un optimum en fonction de la puissance optique, et réciproquement. En effet, bien que la largeur de raie



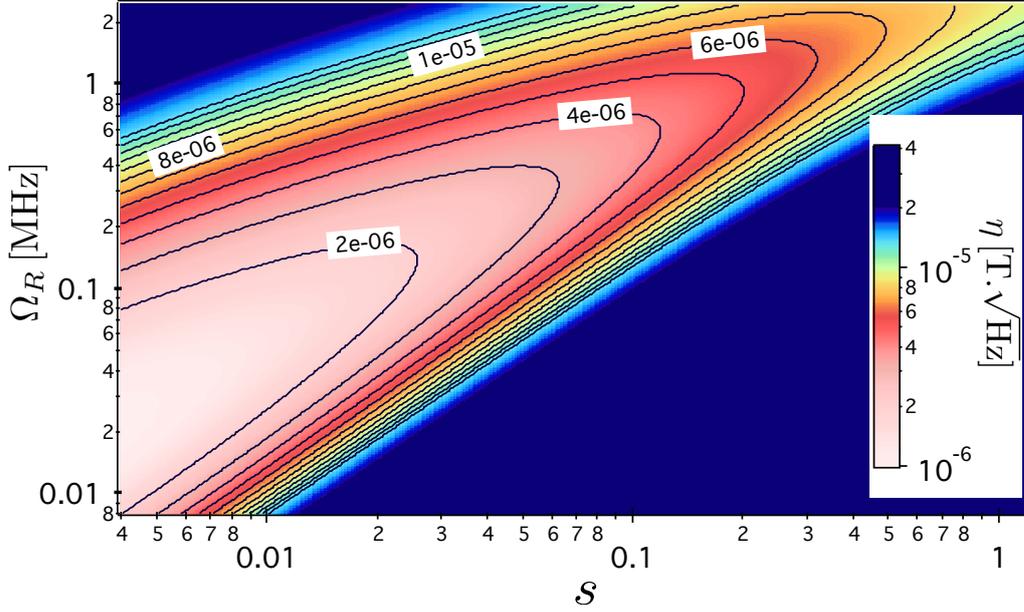
**FIGURE B.5 :** Evolution du signal de photoluminescence du centre NV en fonction de la puissance d'excitation. La courbe pleine représente un ajustement par la fonction de saturation (B.26), donnant  $\mathcal{P}_{sat} = 280 \pm 10 \mu\text{W}$  et  $\mathcal{R}_0^\infty = 380 \pm 10 \text{kcounts.s}^{-1}$ .

diminue en réduisant les intensités micro-onde et laser, il n'en est pas forcément de même pour la sensibilité car

- le taux de fluorescence décroît avec la puissance optique d'excitation
- le contraste de la raie de résonance décroît en diminuant la puissance micro-onde.

Les courbes d'évolution des largeurs de raies et de leur contraste sont ajustées en utilisant les formules simplifiées (B.24) et en laissant  $\Gamma_p^\infty$ ,  $\Gamma_c^\infty$  et  $\Theta$  comme paramètres libres. Bien que le modèle développé dans ce chapitre soit trop simple pour extraire des données quantitatives sur la dynamique de spin du centre NV, il fournit néanmoins des résultats en accord avec l'ordre de grandeur des taux de relaxation évoqués précédemment lors de la modélisation du système (cf. §B.1.2) :  $\Gamma_p^\infty = (6 \pm 2) \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$  et  $\Gamma_c^\infty = (8 \pm 2) \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$ , ainsi que  $\Theta = 0,2 \pm 0,02\%$ .

La sensibilité est calculée numériquement pour les couples de paramètres  $(s, \Omega_R)$ , en utilisant ces valeurs moyennes des paramètres de transitions cités ci-dessus. La matrice correspondante est représentée Figure B.6. A paramètre de saturation  $s$  fixé, la sensibilité présente effectivement un minimum en fréquence de Rabi  $\Omega_R$  et réciproquement. La sensibilité minimale donnée par notre modèle est d'environ  $2 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ .

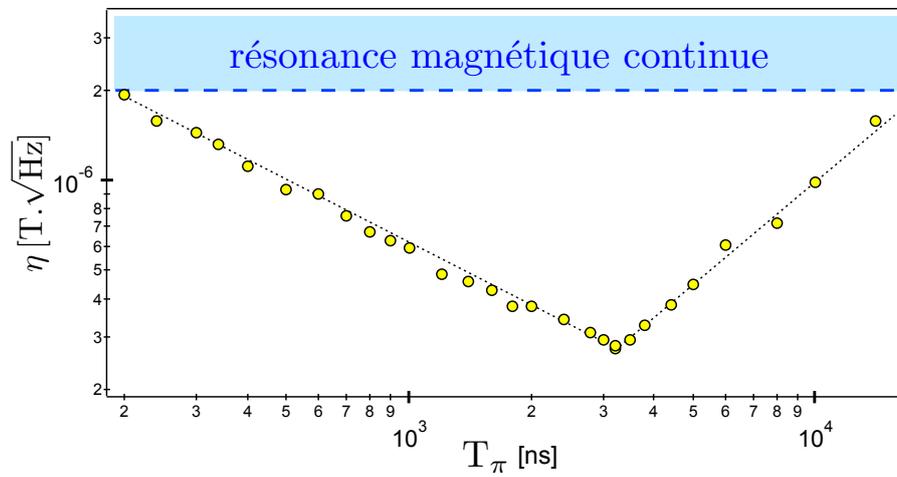


**FIGURE B.6 :** Sensibilité calculée en utilisant les paramètres issus de l'expérience :  $\Gamma_p^\infty = 6 \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$  et  $\Gamma_c^\infty = 8 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$  et  $\Theta = 0,20\%$ . La sensibilité minimale obtenue est d'environ  $2 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ .

### Comparaison à la technique de résonance magnétique impulsionnelle

Pour conclure cette étude, nous comparons maintenant la sensibilité en champ magnétique de cette technique de résonance magnétique en mode continu à celle de la méthode de résonance magnétique en régime impulsionnel étudiée au chapitre 2.1.

Pour ce faire, des spectres de résonance magnétique en régime impulsionnel sont enregistrés sur le même centre et dans la même configuration de champ magnétique ( $B \simeq 510 \text{ G}$ ), en utilisant la séquence expérimentale schématisée sur la Figure 2.3. Pour chaque durée  $T_\pi$  de l'impulsion  $\pi$  micro-onde utilisée, la sensibilité en champ magnétique du spectre est calculée en utilisant la formule (B.7), avec les coefficients associés à un profil de raie gaussien, soit  $\mathcal{P}_F = \sqrt{e/8 \ln 2} \simeq 0,70$ . L'évolution de la sensibilité en champ magnétique en fonction de la durée  $T_\pi$  de l'impulsion  $\pi$  est représentée sur la Figure B.7. La sensibilité atteint un optimum  $\eta \simeq 300 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$  pour  $T_\pi \sim T_2^*$ . Augmenter la durée de l'impulsion micro-onde après ce seuil détériore la sensibilité car le contraste diminue plus fortement que la largeur [cf. Figures 2.6 (a) et (c)]. Ainsi, même si les taux de comptage sont moins élevés dans la technique de détection en régime impulsionnel, la sensibilité en champ magnétique de cette méthode est environ un ordre de grandeur meilleure que la méthode de résonance magnétique en régime continu.



**FIGURE B.7** : Sensibilité en champ magnétique de la méthode de résonance magnétique de spin en régime impulsionnel, en fonction de la durée  $T_\pi$  de l'impulsion micro-onde  $\pi$  utilisée. Une amélioration de presque un ordre de grandeur est observée par rapport à la sensibilité en champ magnétique de la méthode en mode continu.



# Mesure projective de $^{13}\text{C}$ individuels

Cette annexe est reliée à la partie 3.2 traitant de la mesure projective de l'état de spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  via la lecture du niveau de photoluminescence émis par le centre NV. Dans une première partie, nous allons modéliser les distributions de probabilités du nombre de photons détectés en fonction de l'état de spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$  (§C.1). Puis, les résultats de mesure projective sur un spin nucléaire associé à un autre couplage hyperfin que celui étudié dans le chapitre 3 seront présentés en deuxième partie (§C.2).

## C.1 Modélisation des distributions de photoluminescence conditionnelles sur l'état du spin nucléaire de $^{13}\text{C}$

La fluorescence du centre NV émise lors de la mesure projective, lorsque le  $^{13}\text{C}$  est initialement préparé dans  $|\uparrow\rangle$  ou  $|\downarrow\rangle$ , ne suit pas exactement la statistique d'émission associée à son état *brillant* ou *noir*. En effet, lors du temps nécessaire à implémenter la mesure projective, le  $^{13}\text{C}$  a une probabilité non nulle de changer, de manière aléatoire, au moins une fois d'état, sous l'action des interactions hyperfines non-diagonales et perpendiculaires (cf. §3.2.4). La statistique des temps passés dans l'état  $m_I$ , avant basculement dans l'état  $m_I'$ , suit une loi exponentielle de paramètre  $\lambda_{m_I} = 1/T_{R,m_I}$ . Or, comme observable sur la Figure 3.15, les temps de relaxation  $T_{R,m_I}$  associés aux deux états sont en général différents. Pour prendre en compte cette asymétrie, le nombre de retournement du spin nucléaire se produisant pendant un temps  $T$  doit donc être décrit par un processus de Poisson à deux paramètres.

Suivant une procédure similaire à *Maurer et al.* [49], nous modélisons le nombre de photons détectés pendant un intervalle de temps  $T$  par une variable aléatoire  $Z_{m_I}$ , où  $m_I$  est l'état initial du spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$ . Nous supposons que l'impulsion  $\pi$  de la séquence est parfaitement sélective et donc que la corrélation entre l'état du centre NV et celui du  $^{13}\text{C}$  est parfaite. Ainsi, l'état  $|\downarrow\rangle$  du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  sera associé à l'état

*noir*  $| -1_e \rangle$  du centre NV, tandis que l'état  $|\uparrow\rangle$  du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  sera associé à l'état *brillant*  $|0_e\rangle$  [cf. Figure 3.9]. La variable aléatoire  $Z_{m_I}$ , représentant la fluorescence détectée quand le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  est dans l'état  $|m_I\rangle \in \{|\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle\}$ , dépend de quatre variables aléatoires indépendantes, à valeurs réelles positives :

- $X_\downarrow$  et  $X_\uparrow$ , donnant le nombre de photons détectés quand le centre NV est respectivement dans l'état *noir* (associé à l'état  $|\downarrow\rangle$  du  $^{13}\text{C}$ ) et dans l'état *brillant* (associé à l'état  $|\uparrow\rangle$  du  $^{13}\text{C}$ ),
- $Y_\downarrow$  et  $Y_\uparrow$ , associées aux temps respectifs durant lesquels le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  reste dans l'état *noir* et dans l'état *brillant*.

Dans un traitement semi-classique, la statistique d'émission d'un système à deux niveaux suit une loi de Poisson [197]. Ceci est très bien vérifiée pour l'état *brillant* du centre NV. Pour l'état *noir*, la statistique d'émission de photons est légèrement superpoissonnienne, ce qui peut s'expliquer par le passage fréquent vers un troisième état, constitué ici par l'état métastable [198, 199]. Puisque pour chaque état, la fluorescence moyenne détectée excède la centaine de coups, la distribution de densité de probabilité associée à la variable aléatoire  $X_{m_I}$  peut donc en très bonne approximation être décrite par une loi normale  $\mathcal{N}(x_{m_I}; \mu_{m_I}, \sigma_{m_I}^2)$ , de moyenne  $\mu_{m_I}$  et de variance  $\sigma_{m_I}^2$  :

$$\mathcal{N}(x_{m_I}; \mu_{m_I}, \sigma_{m_I}^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{m_I}^2}} \exp\left(-\frac{(x_{m_I} - \mu_{m_I})^2}{2\sigma_{m_I}^2}\right). \quad (\text{C.1})$$

Pour l'état *brillant*,  $\sigma_\uparrow^2 = \mu_\uparrow$ , tandis que pour l'état *noir*, la variance  $\sigma_\downarrow^2$  est attendue légèrement supérieure à la moyenne  $\mu_\downarrow$ .

La variable aléatoire  $Y_{m_I}$  suit une loi exponentielle de paramètre  $\lambda_{m_I}$  :

$$g(y_{m_I}; \lambda_{m_I}) = \lambda_{m_I} e^{-\lambda_{m_I} y_{m_I}}. \quad (\text{C.2})$$

Le temps moyen passé dans l'état  $m_I$  est égal à  $1/\lambda_{m_I} = T_{R,m_I}$ .

La probabilité que plus de deux basculements du  $^{13}\text{C}$  ait lieu pendant le temps de mesure  $T$  sera considérée comme négligeable. La distribution de probabilité,  $\mathcal{D}_{m_I}(z)$ , du nombre de photons collectés pendant  $T$ , après une préparation du  $^{13}\text{C}$  dans l'état  $m_I$ , peut donc être décomposée en trois contributions :

$$\mathcal{D}_{m_I}(z) = f_{Z_{m_I}}^0(z) + f_{Z_{m_I}}^1(z) + f_{Z_{m_I}}^2(z), \quad (\text{C.3})$$

qui correspondent respectivement aux densités de probabilités du nombre de photons détectés quand le spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  bascule zéro, une et deux fois pendant le temps de

mesure  $T$ .

Supposons que le  $^{13}\text{C}$  soit initialement dans l'état  $m_I$ . S'il ne saute pas pendant le temps  $T$ , alors le nombre de photons détectés est donné par la variable aléatoire :

$$Z_{m_I} = X_{m_I}. \quad (\text{C.4})$$

Pour obtenir la loi de probabilité  $f_{Z_{m_I}}^0$ , il faut pondérer la densité de probabilité associée  $X_{m_I}$ , par la probabilité qu'il n'y ait pas de retournement du spin nucléaire pendant le temps de mesure. Cette probabilité vaut :

$$P(Y_{m_I} > T) = 1 - \int_0^T g(y_{m_I}; \lambda_{m_I}) dy_{m_I} = e^{-\lambda_{m_I} T}. \quad (\text{C.5})$$

D'où :

$$f_{Z_{m_I}}^0(z) = \mathcal{N}(z; \mu_{m_I}, \sigma_{m_I}^2) e^{-\lambda_{m_I} T}. \quad (\text{C.6})$$

Considérons maintenant que le  $^{13}\text{C}$  bascule une fois pendant la mesure. L'instant où le spin nucléaire, initialement dans l'état  $m_I$ , bascule dans l'autre état  $m_{I'}$ , est donné par la variable aléatoire  $Y_{m_I}$ . Durant le temps de mesure  $T$ , le  $^{13}\text{C}$  passe donc un temps  $Y_{m_I}$ , tel que  $Y_{m_I} < T$ , dans l'état  $m_I$ , et un temps  $T - Y_{m_I}$  dans l'état  $m_{I'}$ . La variable aléatoire  $Z_{m_I}$ , liée au nombre de photons collectés pendant  $T$ , s'écrit donc :

$$Z_{m_I} = \frac{Y_{m_I}}{T} X_{m_I} + \left(1 - \frac{Y_{m_I}}{T}\right) X_{m_{I'}}, \quad (\text{C.7})$$

où  $Y_{m_I} < T$  et  $Y_{m_{I'}} > T - Y_{m_I}$ , afin de n'avoir qu'un seul basculement du spin pendant le temps  $T$ . A  $Y_{m_I} = y_{m_I}$  fixé, la variable aléatoire  $Z_{m_I}$  correspond donc à la somme pondérée de deux variables aléatoires indépendantes qui suivent toutes deux une loi de probabilité normale. Elle suit donc également une loi normale,

- de moyenne  $\mu = \frac{y_{m_I}}{T} \mu_{m_I} + \left(1 - \frac{y_{m_I}}{T}\right) \mu_{m_{I'}}$ ,
- et de variance  $\sigma^2 = \left(\frac{y_{m_I}}{T}\right)^2 \sigma_{m_I}^2 + \left(1 - \frac{y_{m_I}}{T}\right)^2 \sigma_{m_{I'}}^2$ .

Puisque les variables  $\{X_{m_I}, X_{m_{I'}}, Y_{m_I}, Y_{m_{I'}}\}$  sont indépendantes, la densité de probabilité associée au niveau de fluorescence mesuré alors que le  $^{13}\text{C}$  bascule une fois pendant le temps de mesure  $T$  est donnée par l'intégrale :

$$f_{Z_{m_I}}^1(z_I) = \int_0^T dy_{m_I} \mathcal{N}(z_{m_I}; \mu, \sigma^2) P(Y_{m_I} = y_{m_I}) P(Y_{m_{I'}} > (T - y_{m_I})). \quad (\text{C.8})$$

En posant  $u = y_{m_I}/T$ , cette densité s'exprime sous la forme :

$$f_{Z_{m_I}}^1(z_{m_I}) = \int_0^1 du \frac{\lambda_{m_{I'}} T e^{-\lambda_{m_I} T} e^{-(\lambda_{m_I} - \lambda_{m_{I'}}) T u}}{\sqrt{2\pi[u^2 \sigma_{m_I}^2 + (1-u)^2 \sigma_{m_{I'}}^2]}} \exp\left(-\frac{[z_{m_I} - (u\mu_{m_I} + (1-u)\mu_{m_{I'}})]^2}{2[u^2 \sigma_{m_I}^2 + (1-u)^2 \sigma_{m_{I'}}^2]}\right). \quad (\text{C.9})$$

Lorsque  $\lambda_{m_I} = \lambda_{m_{I'}} = \lambda$ , cette distribution devient  $f_{Z_{m_I}}^1(z_{m_I}) = P_P^1 \int_0^1 du \mathcal{N}(z_{m_I}; \mu, \sigma^2)$ , où  $P_P^1 = \lambda T e^{-\lambda T}$ . Cette dernière formule correspond à la probabilité qu'un évènement, suivant une loi de Poisson simple de paramètre  $\lambda$ , se produise pendant un temps  $T$ .

La distribution du nombre de photons lorsque le  $^{13}\text{C}$  effectue deux basculements de spin pendant le temps de mesure s'obtient par un raisonnement similaire. Supposons que les instants de retournement du spin aient lieu à  $Y_{m_I}$  et  $Y_{m_{I'}}$ . Le spin nucléaire passe un temps  $Y_{m_I} < T$  dans l'état  $m_I$ , puis un temps  $Y_{m_{I'}} < (T - Y_{m_I})$  dans l'état  $m_{I'}$ , et enfin, de nouveau dans l'état  $m_I$ , le reste du temps, soit pour une durée  $T - Y_{m_I} - Y_{m_{I'}}$ . La variable aléatoire correspondante  $Z_{m_I}$  s'exprime donc :

$$Z_{m_I} = \frac{Y_{m_I}}{T} X_{m_I} + \frac{Y_{m_{I'}}}{T} X_{m_{I'}} + \left(1 - \frac{Y_{m_I} + Y_{m_{I'}}}{T}\right) X_{m_I} \quad (\text{C.10})$$

$$= \left(1 - \frac{Y_{m_{I'}}}{T}\right) X_{m_I} + \frac{Y_{m_{I'}}}{T} X_{m_{I'}}. \quad (\text{C.11})$$

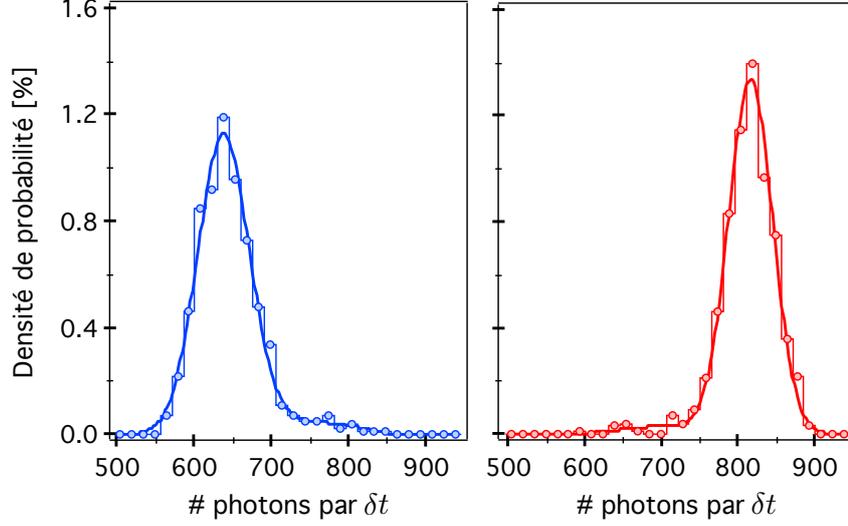
Cette formule pouvait s'obtenir immédiatement en considérant que le  $^{13}\text{C}$  passe un temps  $Y_{m_{I'}}$  dans l'état  $m_{I'}$ , et le reste du temps, soit  $T - Y_{m_{I'}}$ , dans l'état  $m_I$ . On en déduit :

$$f_{Z_{m_I}}^2(z_{m_I}) = \int_0^T dy_{m_{I'}} \mathcal{N}(z_{m_I}; \mu', \sigma'^2) P(Y_{m_I} = y_{m_I}) P(Y_{m_{I'}} = y_{m_{I'}}) P(Y_{m_I} > (T - Y_{m_I} - Y_{m_{I'}})), \quad (\text{C.12})$$

où  $\mu' = (1 - y_{m_{I'}/T})\mu_{m_I} + y_{m_{I'}/T}\mu_{m_{I'}}$  et  $\sigma'^2 = (1 - y_{m_{I'}/T})^2 \sigma_{m_I}^2 + (y_{m_{I'}/T})^2 \sigma_{m_{I'}}^2$ . En posant  $u = y_{m_{I'}/T}$ , cette expression se développe en :

$$f_{Z_{m_I}}^2(z_{m_I}) = \int_0^1 du \frac{\lambda_{m_I} \lambda_{m_{I'}} T^2 e^{-\lambda_{m_I} T} e^{-(\lambda_{m_{I'}} - \lambda_{m_I}) T u}}{\sqrt{2\pi[(1-u)^2 \sigma_{m_I}^2 + u^2 \sigma_{m_{I'}}^2]}} \exp\left(-\frac{[z_{m_I} - ((1-u)\mu_{m_I} + u\mu_{m_{I'}})]^2}{2[(1-u)^2 \sigma_{m_I}^2 + u^2 \sigma_{m_{I'}}^2]}\right). \quad (\text{C.13})$$

Si  $\lambda_{m_I} = \lambda_{m_{I'}} = \lambda$ , cette formule se simplifie en  $f_{Z_{m_I}}^2(z_{m_I}) = P_P^2 \int_0^1 du 2\mathcal{N}(z_{m_I}; \mu', \sigma'^2)$ . Le coefficient  $P_P^2 = (\lambda T)^2 e^{-\lambda T}/2$  correspond à la probabilité de détecter, pendant un temps  $T$ , deux évènements d'un processus de Poisson de paramètre  $\lambda$ .

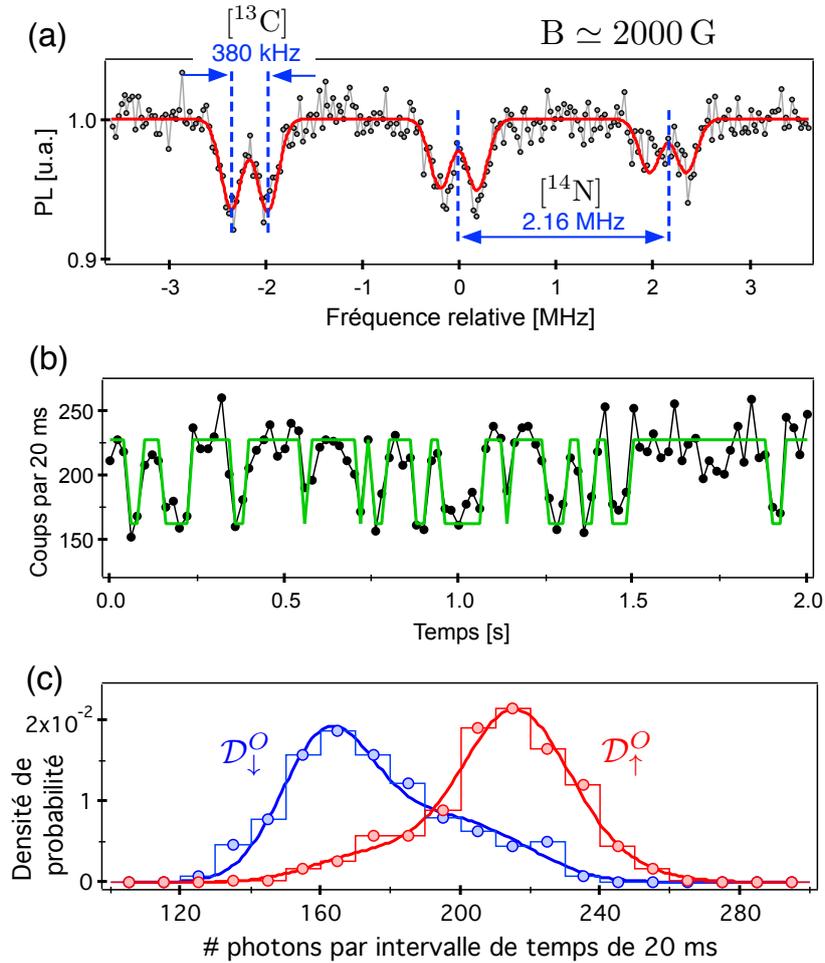


**FIGURE C.1** : Histogrammes des distributions du nombre de photons détectés, associées au spin du  $^{13}\text{C}$  initialisé dans l'état  $|\downarrow\rangle$  (gauche, courbe bleue) et dans l'état  $|\uparrow\rangle$  (droite, courbe rouge). L'ajustement des données est effectué en utilisant la formule théorique (C.14) et donne  $T_{R,\text{noir}} = 1,43\text{ s}$  et  $T_{R,\text{brillant}} = 2,47\text{ s}$ , en bon accord avec les temps de relaxation obtenus directement à partir de la trace temporelle de la Figure 3.12 en utilisant un modèle de Markov aux variables cachés (cf. §3.2.2).

Finalement, les histogrammes de la Figure 3.13 (b), reproduits sur la Figure C.1, sont ajustées par la fonction :

$$f_{Z_{m_I}}(z_{m_I}) = f_{Z_{m_I}}^0(z) + f_{Z_{m_I}}^1(z) + f_{Z_{m_I}}^2(z), \quad (\text{C.14})$$

avec comme paramètres libres les nombres moyens de photons détectés dans les deux états  $\mu_{\downarrow}$  et  $\mu_{\uparrow}$ , la variance du nombre de photons collectés dans l'état *noir*,  $\sigma_{\uparrow}$ , ainsi que les probabilités  $\lambda_{\downarrow}T$  et  $\lambda_{\uparrow}T$  de basculement du spin pendant le temps  $T$ , pour les états  $|\downarrow\rangle$  et  $|\uparrow\rangle$  respectivement. Les résultats de l'ajustement donnent :  $\mu_{\downarrow} = 637$  et  $\mu_{\uparrow} = 816$  photons détectés pendant  $T = \delta t = 120\text{ ms}$ . Les probabilités simples de retournement de spin sont obtenues égales à  $\lambda_{\downarrow}T = 0.084$  et  $\lambda_{\uparrow}T = 0.0485$ , conduisant à  $T_{R,\downarrow} = 1,43\text{ s}$  et  $T_{R,\uparrow} = 2,47$ , en bon accord avec les temps de relaxation mesurés directement sur la trace temporelle, en utilisant le modèle de Markov aux variables cachées à deux états (cf. §3.2.2).



**FIGURE C.2 :** (a) Spectre de résonance magnétique d'un centre NV couplé à un spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  de la famille O. La ligne continue représente un ajustement avec des fonctions gaussiennes. (b) Trace temporelle de mesure projective enregistrée sur ce même centre et affichant des variations abruptes du signal de photoluminescence dues aux sauts quantiques de l'état de spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$ . La courbe verte indique la trajectoire la plus probable, déduite d'un modèle de Markov aux variables cachées à deux états. (c) Histogrammes conditionnels normalisés associés aux deux états de spin du  $^{13}\text{C}$  :  $|\downarrow\rangle$  (courbes bleues) et  $|\uparrow\rangle$  (courbes rouges), construit en utilisant les seuils d'initialisation respectifs  $N_{\downarrow}^{(i)} = 150$  et  $N_{\uparrow}^{(i)} = 240$  photons détectés pendant 20 ms. La fidélité d'initialisation correspondante est de 94%. Ces mesures ont été effectuées pour un champ magnétique  $B \simeq 2000$  G, aligné parallèlement à l'axe du centre NV.

## C.2 Sauts quantiques d'un $^{13}\text{C}$ de la famille O

En plus du spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  étudié dans le corps principal du manuscrit, il est possible de réaliser une mesure projective sur un autre type de  $^{13}\text{C}$ , associé à la famille O isolée au chapitre 2 [cf. Figure 2.10]. Un spectre typique d'un centre NV couplé à un

spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$  de cette famille est présenté sur la Figure C.2 (a). L'écart spectral associé au couplage hyperfin est de  $\mathcal{A}_C^{eh} = 380 \pm 10$  kHz. La séquence de mesure projective est implémentée sur ce  $^{13}\text{C}$ , en utilisant trois impulsions  $\pi$  micro-ondes résonantes sur les transitions hyperfines associées à la projection  $|\downarrow\rangle$  du  $^{13}\text{C}$ , pour un champ magnétique de  $B \simeq 2000$  G. Le signal de photoluminescence du centre NV associé, affichant des changements abruptes liés aux sauts quantiques du spin nucléaire du  $^{13}\text{C}$ , est montré sur la Figure C.2 (b). A ce champ magnétique, les temps de relaxation de ce spin nucléaire de  $^{13}\text{C}$ , déduits d'un ajustement utilisant un modèle de Markov aux variables cachées à deux états, sont de  $T_{1,\uparrow(\text{brillant})} = 69 \pm 4$  ms et  $T_{1,\downarrow(\text{noir})} = 35 \pm 2$  ms.

Les distributions du niveau de fluorescence associé à chacun des états, ont été construites en utilisant les seuils d'initialisation respectifs  $N_{\downarrow}^{(i)} = 150$  et  $N_{\uparrow}^{(i)}$  photons détectés par intervalle de mesure ( $\delta t = 20$  ms), correspondant à une fidélité d'initialisation de 94 %. Les histogrammes conditionnels correspondants sont tracés sur la Figure C.2 (c). La fidélité de lecture est de  $\mathcal{F}^{(l)} = 77 \pm 3\%$ .





# Bibliographie

- [1] D. Deutsch. “Quantum theory , the Church-Turing principle and the universal quantum computer.” *Proceedings of the Royal Society of London A*, **400**, 97 (1985).
- [2] P. W. Shor. “Algorithms for Quantum Computation : Discrete Logarithms and Factoring.” *Annual Symposium on Foundations of Computer Science, IEEE Computer Society Press, Los Alamitos, CA*, pages 124–134 (1994).
- [3] R. P. Feynman. “Simulating physics with computers.” *International Journal of Theoretical Physics*, **21**, 467 (1982).
- [4] L. K. Grover. “Quantum Mechanics Helps in Searching for a Needle in a Haystack.” *Physical Review Letters*, **79**, 325 (1997).
- [5] R. L. Rivest, A. Shamir, et L. Adleman. “A Method for Obtaining Digital Signatures and Public-Key Cryptosystems.” *Communications ACM*, **21** (1978).
- [6] D. P. DiVincenzo. “The Physical Implementation of Quantum Computation.” *Fortschritte der Physik*, **48**, 771 (2000).
- [7] W. H. Zurek. “Decoherence and the Transition from Quantum to Classical.” *Physics Today*, **44**, 36 (1991).
- [8] T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, et J. L. O’Brien. “Quantum computers.” *Nature*, **464**, 45 (2010).
- [9] W. Neuhauser, M. Hohenstatt, P. E. Toschek, et H. Dehmelt. “Localized visible Ba<sup>+</sup> mono-ion oscillator.” *Physical Review A*, **22**, 1137 (1980).

- [10] A. Morello. “Atoms and circuits unite in silicon.” *Nature nanotechnology*, **8**, 233 (2013).
- [11] D. D. Awschalom, L. C. Bassett, A. S. Dzurak, E. L. Hu, et J. R. Petta. “Quantum spintronics : engineering and manipulating atom-like spins in semiconductors.” *Science*, **339**, 1174 (2013).
- [12] L. DiCarlo, *et al.* “Preparation and measurement of three-qubit entanglement in a superconducting qubit.” *Nature*, **467**, 574 (2010).
- [13] J. L. O’Brien. “Optical quantum computing.” *Science*, **318**, 1567 (2007).
- [14] R. Blatt et D. Wineland. “Entangled states of trapped atomic ions.” *Nature*, **453**, 1008 (2008).
- [15] L. M. K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C. S. Yannoni, M. H. Sherwood, et I. L. Chuang. “Experimental realization of Shor’s quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance.” *Nature*, **414**, 883 (2001).
- [16] Y. Kubo, *et al.* “Hybrid Quantum Circuit with a Superconducting Qubit Coupled to a Spin Ensemble.” *Physical Review Letters*, **107**, 220501 (2011).
- [17] P. Treutlein, *et al.* “Quantum information processing in optical lattices and magnetic microtraps.” *Fortschritte der Physik*, **54**, 702 (2006).
- [18] T. Rosenband, *et al.* “Frequency ratio of Al<sup>+</sup> and Hg<sup>+</sup> single-ion optical clocks ; metrology at the 17th decimal place.” *Science*, **319**, 1808 (2008).
- [19] I. L. Chuang, L. M. K. Vandersypen, X. Zhou, D. W. Leung, et S. Lloyd. “Experimental realization of a quantum algorithm.” *Nature*, **393**, 6 (1998).
- [20] R. Hanson, J. R. Petta, S. Tarucha, et L. M. K. Vandersypen. “Spins in few-electron quantum dots.” *Reviews of Modern Physics*, **79**, 1217 (2007).
- [21] J. J. Pla, *et al.* “A single-atom electron spin qubit in silicon.” *Nature*, **489**, 541 (2012).
- [22] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, et C. von Borczyskowski. “Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers.” *Science*, **276**, 2012 (1997).
- [23] M. Neeley, *et al.* “Generation of three-qubit entangled states using superconducting phase qubits.” *Nature*, **467**, 570 (2010).

- 
- [24] S. L. Braunstein et P. V. Loock. “Quantum information with continuous variables.” *Reviews of Modern Physics*, **77**, 513 (2005).
- [25] L.-M. Duan, M. D. Lukin, J. I. Cirac, et P. Zoller. “Long-distance quantum communication with atomic ensembles and linear optics.” *Nature*, **414**, 413 (2001).
- [26] O. Benson. “Assembly of hybrid photonic architectures from nanophotonic constituents.” *Nature*, **480**, 193 (2011).
- [27] T. van der Sar, *et al.* “Decoherence-protected quantum gates for a hybrid solid-state spin register.” *Nature*, **484**, 82 (2012).
- [28] S. D. Hogan, J. a. Agner, F. Merkt, T. Thiele, S. Filipp, et a. Wallraff. “Driving Rydberg-Rydberg Transitions from a Coplanar Microwave Waveguide.” *Physical Review Letters*, **108**, 063004 (2012).
- [29] G. W. Morley, *et al.* “Quantum control of hybrid nuclear-electronic qubits.” *Nature materials*, **12**, 103 (2013).
- [30] C. Monroe, D. M. Meekhof, B. E. King, W. M. Itano, et D. J. Wineland. “Demonstration of a Fundamental Quantum Logic Gate.” *Physical Review Letters*, **75**, 4714 (1995).
- [31] T. Monz, *et al.* “14-Qubit Entanglement : Creation and Coherence.” *Physical Review Letters*, **106**, 130506 (2011).
- [32] J. I. Cirac et P. Zoller. “Goals and opportunities in quantum simulation.” *Nature Physics*, **8**, 264 (2012).
- [33] I. Bloch, J. Dalibard, et S. Nascimbène. “Quantum simulations with ultracold quantum gases.” *Nature Physics*, **8**, 267 (2012).
- [34] L. Rondin, *et al.* “Stray-field imaging of magnetic vortices with a single diamond spin.” *Nature communications*, **4**, 2279 (2013).
- [35] D. Le Sage, *et al.* “Optical magnetic imaging of living cells.” *Nature*, **496**, 486 (2013).
- [36] P. Neumann, *et al.* “Quantum register based on coupled electron spins in a room-temperature solid.” *Nature Physics*, **6**, 249 (2010).
- [37] P. Spinicelli, *et al.* “Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of CN- molecules through nanoapertures.” *New Journal of Physics*, **13**, 025014 (2011).

- [38] S. Koizumi, C. Nebel, et M. Nesladek. *Physics and Applications of CVD Diamond*. Wiley-VCH (2008).
- [39] R. J. Tapper. “Diamond detectors in particle physics.” *Reports on Progress in Physics*, **63**, 1273 (2000).
- [40] 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.” *Diamond and Related Materials*, **20**, 285 (2011).
- [41] 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).
- [42] A. Alhaddad, *et al.* “Nanodiamond as a vector for siRNA delivery to Ewing sarcoma cells.” *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, **7**, 3087 (2011).
- [43] A. M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond - A Data Handbook*. Springer (2001).
- [44] D. A. Redman, S. Brown, R. H. Sands, et S. C. Rand. “Spin Dynamics and Electronic States of N-V Centers in Diamond by EPR and Four-Wave-Mixing Spectroscopy.” *Physical Review Letters*, **67**, 3420 (1991).
- [45] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, et J. Wrachtrup. “Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin.” *Physical Review Letters*, **92**, 076401 (2004).
- [46] G. Balasubramanian, *et al.* “Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond.” *Nature materials*, **8**, 383 (2009).
- [47] M. V. G. Dutt, *et al.* “Quantum Register Based on Individual Electronic and Nuclear Spin Qubits in Diamond.” *Science*, **316**, 1312 (2007).
- [48] P. Neumann, *et al.* “Multipartite entanglement among single spins in diamond.” *Science*, **320**, 1326 (2008).
- [49] P. C. Maurer, *et al.* “Room-Temperature Quantum Bit Memory Exceeding One Second.” *Science*, **336**, 1283 (2012).
- [50] F. Dolde, *et al.* “Room-temperature entanglement between single defect spins in diamond.” *Nature Physics*, **9**, 139 (2013).
- [51] G. Waldherr, *et al.* “Quantum error correction in a solid-state hybrid spin register.” *arXiv* (2013). [arXiv:1309.6424v2](https://arxiv.org/abs/1309.6424v2).

- 
- [52] T. H. Taminiau, J. Cramer, T. V. D. Sar, V. V. Dobrovitski, et R. Hanson. “Universal control and error correction in multi-qubit spin registers in diamond.” *arXiv*, pages 1–30 (2013). [arXiv:1309.5452v2](#).
- [53] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, a. Gruber, et J. Wrachtrup. “Observation of Coherent Oscillation of a Single Nuclear Spin and Realization of a Two-Qubit Conditional Quantum Gate.” *Physical Review Letters*, **93**, 130501 (2004).
- [54] N. Aslam, G. Waldherr, P. Neumann, F. Jelezko, et J. Wrachtrup. “Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection.” *New Journal of Physics*, **15**, 013064 (2013).
- [55] G. Davies. “Vibronic spectra in diamond.” *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **7**, 3797 (1974).
- [56] 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.” *Applied Physics Letters*, **93**, 203307 (2008).
- [57] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. Klimov, et H. Htoon. “Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots.” *Nature*, **479**, 203 (2011).
- [58] Y.-R. Chang, *et al.* “Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds.” *Nat Nano*, **3**, 284 (2008).
- [59] N. Mohan, C.-S. Chen, H.-H. Hsieh, Y.-C. Wu, et H.-C. Chang. “In Vivo Imaging and Toxicity Assessments of Fluorescent Nanodiamonds in *Caenorhabditis elegans*.” *Nano Letters*, **10**, 3692 (2010).
- [60] L. du Preez. *Electron paramagnetic resonance and optical investigations of defect centres in diamond*. University of The Witwatersrand, 1965. Typescript. (1965).
- [61] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, et H. Weinfurter. “Stable solid-state source of single photons.” *Physical review letters*, **85**, 290 (2000).
- [62] R. Brouri, a. Beveratos, J. P. Poizat, et P. Grangier. “Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond.” *Optics letters*, **25**, 1294 (2000).
- [63] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, et P. Grangier. “Single Photon Quantum Cryptography.” *Physical Review Letters*, **89**, 187901 (2002).

- [64] R. Alléaume, *et al.* “Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source.” *New Journal of Physics*, **6**, 92 (2004).
- [65] 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).
- [66] B. Grotz, *et al.* “Charge state manipulation of qubits in diamond.” *Nature communications*, **3**, 729 (2012).
- [67] Y. Mita. “Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation.” *Physical review. B, Condensed matter*, **53**, 11360 (1996).
- [68] L. Rondin, *et al.* “Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds.” *Physical Review B*, **82**, 115449 (2010).
- [69] M. V. Hauf, *et al.* “Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond.” *Physical Review B*, **83**, 081304 (2011).
- [70] G. Fuchs, V. Dobrovitski, R. Hanson, a. Batra, C. Weis, T. Schenkel, et D. Awschalom. “Excited-State Spectroscopy Using Single Spin Manipulation in Diamond.” *Physical Review Letters*, **101**, 117601 (2008).
- [71] P. Tamarat, *et al.* “Spin-flip and spin-conserving optical transitions of the nitrogen-vacancy centre in diamond.” *New Journal of Physics*, **10**, 045004 (2008).
- [72] P. Neumann, *et al.* “Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance.” *New Journal of Physics*, **11**, 013017 (2009).
- [73] J. R. Maze, A. Gali, E. Togan, Y. Chu, A. Trifonov, E. Kaxiras, et M. D. Lukin. “Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond : the group theoretic approach.” *New Journal of Physics*, **13**, 025025 (2011).
- [74] A. Gali, M. Fyta, et E. Kaxiras. “Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond : Electronic structure and hyperfine tensors.” *Physical Review B*, **77**, 155206 (2008).
- [75] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, et L. C. L. Hollenberg. “The negatively charged nitrogen-vacancy centre in diamond : the electronic solution.” *New Journal of Physics*, **13**, 025019 (2011).

- 
- [76] A. Lenef et S. Rand. “Electronic structure of the N-V center in diamond : Theory.” *Physical review. B, Condensed matter*, **53**, 13441 (1996).
- [77] A. Batalov, *et al.* “Low Temperature Studies of the Excited-State Structure of Negatively Charged Nitrogen-Vacancy Color Centers in Diamond.” *Physical Review Letters*, **102**, 195506 (2009).
- [78] K.-M. C. Fu, C. Santori, P. E. Barclay, L. J. Rogers, N. B. Manson, et R. G. Beausoleil. “Observation of the Dynamic Jahn-Teller Effect in the Excited States of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond.” *Physical Review Letters*, **103**, 256404 (2009).
- [79] 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 Journal of Physics*, **13**, 025013 (2011).
- [80] 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 : an application to qualitative all-optical magnetic imaging.” *New Journal of Physics*, **14**, 103033 (2012).
- [81] V. M. Acosta, a. Jarmola, E. Bauch, et D. Budker. “Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond.” *Physical Review B*, **82**, 201202 (2010).
- [82] 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 Journal of Physics*, **10**, 103024 (2008).
- [83] J. Köhler. “Magnetic resonance of a single molecular spin.” *Physics Reports*, **310**, 261 (1999).
- [84] J. M. Taylor, *et al.* “High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution.” *Nature Physics*, **4**, 810 (2008).
- [85] L. Rondin, *et al.* “Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer.” *Applied Physics Letters*, **100**, 153118 (2012).
- [86] P. Maletinsky, *et al.* “A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres.” *Nature nanotechnology*, **7**, 320 (2012).

- [87] M. S. Grinolds, S. Hong, P. Maletinsky, L. Luan, M. D. Lukin, R. L. Walsworth, et a. Yacoby. “Nanoscale magnetic imaging of a single electron spin under ambient conditions.” *Nature Physics*, **9**, 215 (2013).
- [88] F. Dolde, *et al.* “Electric-field sensing using single diamond spins.” *Nature Physics*, **7**, 459 (2011).
- [89] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard, et D. Budker. “Temperature Dependence of the Nitrogen-Vacancy Magnetic Resonance in Diamond.” *Physical Review Letters*, **104**, 070801 (2010).
- [90] G. Kucsko, *et al.* “Nanometre-scale thermometry in a living cell.” *Nature*, **500**, 54 (2013).
- [91] D. M. Toyli, C. F. de Las Casas, D. J. Christle, V. V. Dobrovitski, et D. D. Awschalom. “Fluorescence thermometry enhanced by the quantum coherence of single spins in diamond.” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, pages 1–5 (2013).
- [92] G. D. Fuchs, V. V. Dobrovitski, D. M. Toyli, F. J. Heremans, et D. D. Awschalom. “Gigahertz dynamics of a strongly driven single quantum spin.” *Science*, **326**, 1520 (2009).
- [93] A. Schweiger et G. Jeschke. *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*. Oxford University Press (2001). ISBN 9780198506348.
- [94] R. de Sousa. “Electron Spin as a Spectrometer of Nuclear-Spin Noise and Other Fluctuations.” Dans M. Fanciulli, editor, “Electron Spin Resonance and Related Phenomena in Low-Dimensional Structures,” volume 115 de *Topics in Applied Physics*, pages 183–220. Springer Berlin Heidelberg, topics in edition (2009). ISBN 978-3-540-79364-9.
- [95] J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley, a. Janotti, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, et D. D. Awschalom. “Quantum computing with defects.” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **107**, 8513 (2010).
- [96] D. M. Toyli, D. J. Christle, A. Alkauskas, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, et D. D. Awschalom. “Measurement and Control of Single Nitrogen-Vacancy Center Spins above 600 K.” *Physical Review X*, **2**, 031001 (2012).
- [97] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley (2004).

- 
- [98] A. Jarmola, V. M. Acosta, K. Jensen, S. Chemerisov, et D. Budker. “Temperature- and Magnetic-Field-Dependent Longitudinal Spin Relaxation in Nitrogen-Vacancy Ensembles in Diamond.” *Physical Review Letters*, **108**, 197601 (2012).
- [99] B. Naydenov, *et al.* “Dynamical decoupling of a single-electron spin at room temperature.” *Physical Review B*, **83**, 081201 (2011).
- [100] J. H. Shim, I. Niemeyer, J. Zhang, et D. Suter. “Robust dynamical decoupling for arbitrary quantum states of a single NV center in diamond.” *EPL (Europhysics Letters)*, **99**, 40004 (2012).
- [101] B. K. Ofori-Okai, *et al.* “Spin properties of very shallow nitrogen vacancy defects in diamond.” *Physical Review B*, **86**, 081406 (2012).
- [102] R. Hanson, V. V. Dobrovitski, a. E. Feiguin, O. Gywat, et D. D. Awschalom. “Coherent dynamics of a single spin interacting with an adjustable spin bath.” *Science*, **320**, 352 (2008).
- [103] N. Mizuochi, *et al.* “Coherence of single spins coupled to a nuclear spin bath of varying density.” *Physical Review B*, **80**, 041201 (2009).
- [104] R. Hanson. “Mother Nature outgrown.” *Nature Materials*, **8**, 368 (2009).
- [105] R. S. Balmer, *et al.* “Chemical vapour deposition synthetic diamond : materials, technology and applications.” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, **21**, 364221 (2009).
- [106] G. de Lange, Z. H. Wang, D. Ristè, V. V. Dobrovitski, et R. Hanson. “Universal dynamical decoupling of a single solid-state spin from a spin bath.” *Science*, **330**, 60 (2010).
- [107] G.-Q. Liu, X.-Y. Pan, Z.-F. Jiang, N. Zhao, et R.-B. Liu. “Controllable effects of quantum fluctuations on spin free-induction decay at room temperature.” *Scientific reports*, **2**, 432 (2012).
- [108] J. R. Maze, A. Dréau, V. Waselowski, H. Duarte, J.-F. Roch, et V. Jacques. “Free induction decay of single spins in diamond.” *New Journal of Physics*, **14** (2012).
- [109] L. Childress, *et al.* “Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond.” *Science*, **314**, 281 (2006).
- [110] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, et R. H. Wentorf. “Man-Made Diamonds.” *Nature*, **176**, 51 (1955).

- [111] K. Schmetzer. “High pressure high temperature treatment of diamonds — a review of the patent literature from five decades (1960-2009).” *The Journal of Gemmology*, **32**, 52 (2010).
- [112] J. Isberg, *et al.* “High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond.” *Science*, **297**, 1670 (2002).
- [113] N. Zhao, *et al.* “Sensing single remote nuclear spins.” *Nature Nanotechnology*, **7**, 657 (2012).
- [114] L. Viola et S. Lloyd. “Dynamical suppression of decoherence in two-state quantum systems.” *Physical Review A*, **58**, 2733 (1998).
- [115] L. Viola, E. Knill, et S. Lloyd. “Dynamical Decoupling of Open Quantum Systems.” *Physical Review Letters*, **82**, 2417 (1999).
- [116] K. Khodjasteh et D. Lidar. “Fault-Tolerant Quantum Dynamical Decoupling.” *Physical Review Letters*, **95**, 180501 (2005).
- [117] W. Yang, Z.-Y. Wang, et R.-B. Liu. “Preserving qubit coherence by dynamical decoupling.” *Frontiers of Physics*, **6**, 2 (2010).
- [118] E. L. Hahn. “Spin Echoes.” *Physical Review Letters*, **80**, 580 (1950).
- [119] C. A. Ryan, J. S. Hodges, et D. G. Cory. “Robust Decoupling Techniques to Extend Quantum Coherence in Diamond.” *Physical Review Letters*, **105**, 200402 (2010).
- [120] H. Y. Carr et E. M. Purcell. “Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments.” *Physical Review*, **274**, 630 (1954).
- [121] S. Meiboom et D. Gill. “Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times.” *Review of Scientific Instruments*, **29**, 688 (1958).
- [122] N. Bar-Gill, L. M. Pham, A. Jarmola, D. Budker, et R. L. Walsworth. “Solid-state electronic spin coherence time approaching one second.” *Nature Communications*, **4**, 1743 (2013).
- [123] T. H. Taminiau, J. J. T. Wagenaar, T. van der Sar, F. Jelezko, V. V. Dobrovitski, et R. Hanson. “Detection and Control of Individual Nuclear Spins Using a Weakly Coupled Electron Spin.” *Physical Review Letters*, **109**, 137602 (2012).
- [124] S. Kolkowitz, Q. P. Unterreithmeier, S. D. Bennett, et M. D. Lukin. “Sensing Distant Nuclear Spins with a Single Electron Spin.” *Physical Review Letters*, **109**, 137601 (2012).

- 
- [125] J. Williams. “Ion implantation of semiconductors.” *Materials Science and Engineering : A*, **253**, 8 (1998).
- [126] J. Meijer, *et al.* “Generation of single color centers by focused nitrogen implantation.” *Applied Physics Letters*, **87**, 261909 (2005).
- [127] J. Meijer, *et al.* “Towards the implanting of ions and positioning of nanoparticles with nm spatial resolution.” *Applied Physics A*, **91**, 567 (2008).
- [128] D. M. Toyli, C. D. Weis, G. D. Fuchs, T. Schenkel, et D. D. Awschalom. “Chip-scale nanofabrication of single spins and spin arrays in diamond.” *Nano letters*, **10**, 3168 (2010).
- [129] B. Naydenov, *et al.* “Enhanced generation of single optically active spins in diamond by ion implantation.” *Applied Physics Letters*, **96**, 163108 (2010).
- [130] S. Pezzagna, *et al.* “Creation of colour centres in diamond by collimated ion-implantation through nano-channels in mica.” *Physica Status Solidi (a)*, **208**, 2017 (2011).
- [131] M. Lesik, *et al.* “Maskless and targeted creation of arrays of colour centres in diamond using focused ion beam technology.” *Physica Status Solidi (a)*, **5**, n/a (2013).
- [132] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, et M. D. Ziegler. *SRIM The Stopping and Range of Ions in Matter* (2012).
- [133] E. Rittweger, K. Y. Han, S. E. Irvine, C. Eggeling, et S. W. Hell. “STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution.” *Nature Photonics*, **3**, 1 (2009).
- [134] E. Rittweger, D. Wildanger, et S. W. Hell. “Far-field fluorescence nanoscopy of diamond color centers by ground state depletion.” *EPL (Europhysics Letters)*, **86**, 14001 (2009).
- [135] K. Y. Han, S. K. Kim, C. Eggeling, et S. W. Hell. “Metastable Dark States Enable Ground State Depletion Microscopy of Nitrogen Vacancy Centers in Diamond with Diffraction-Unlimited Resolution.” *Nano Letters*, **10**, 3199 (2010).
- [136] H. Bernien, *et al.* “Heralded entanglement between solid-state qubits separated by three metres.” *Nature*, **497**, 86 (2013).

- [137] Y. Kubo, *et al.* “Strong Coupling of a Spin Ensemble to a Superconducting Resonator.” *Physical Review Letters*, **105**, 140502 (2010).
- [138] X. Zhu, *et al.* “Coherent coupling of a superconducting flux qubit to an electron spin ensemble in diamond.” *Nature*, **478**, 221 (2011).
- [139] Z.-L. Xiang, S. Ashhab, J. Q. You, et F. Nori. “Hybrid quantum circuits : Superconducting circuits interacting with other quantum systems.” *Reviews of Modern Physics*, **85**, 623 (2013).
- [140] E. Lucero, *et al.* “Computing prime factors with a Josephson phase qubit quantum processor.” *Nature Physics*, **8**, 719 (2012).
- [141] H. Paik, *et al.* “Observation of High Coherence in Josephson Junction Qubits Measured in a Three-Dimensional Circuit QED Architecture.” *Physical Review Letters*, **107**, 240501 (2011).
- [142] J. Schreier, *et al.* “Suppressing charge noise decoherence in superconducting charge qubits.” *Physical Review B*, **77**, 180502 (2008).
- [143] C. Boehme et D. R. McCamey. “Nuclear-Spin Quantum Memory Poised to Take the Lead.” *Science*, **336**, 1239 (2012).
- [144] G. D. Fuchs, G. Burkard, P. V. Klimov, et D. D. Awschalom. “A quantum memory intrinsic to single nitrogen–vacancy centres in diamond.” *Nature Physics*, **7**, 789 (2011).
- [145] W. Pfaff, T. H. Taminiau, L. Robledo, H. Bernien, M. Markham, D. J. Twitchen, et R. Hanson. “Demonstration of entanglement-by-measurement of solid-state qubits.” *Nature Physics*, **9**, 29 (2013).
- [146] E. Togan, *et al.* “Quantum entanglement between an optical photon and a solid-state spin qubit.” *Nature*, **466**, 730 (2010).
- [147] S. Barrett et P. Kok. “Efficient high-fidelity quantum computation using matter qubits and linear optics.” *Physical Review A*, **71**, 060310 (2005).
- [148] J. J. L. Morton, *et al.* “Solid-state quantum memory using the  $^{31}\text{P}$  nuclear spin.” *Nature*, **455**, 1085 (2008).
- [149] B. Smeltzer, L. Childress, et A. Gali. “ $^{13}\text{C}$  hyperfine interactions in the nitrogen-vacancy centre in diamond.” *New Journal of Physics*, **13**, 025021 (2011).

- 
- [150] A. Dréau, J. R. Maze, M. Lesik, J. F. Roch, et V. Jacques. “High-resolution spectroscopy of single NV defects coupled with nearby  $^{13}\text{C}$  nuclear spins in diamond.” *Physical Review B*, **85**, 1 (2012).
- [151] N. Zhao, S.-W. Ho, et R.-B. Liu. “Decoherence and dynamical decoupling control of nitrogen vacancy center electron spins in nuclear spin baths.” *Physical Review B*, **85**, 115303 (2012).
- [152] P. Neumann, *et al.* “Single-Shot Readout of a Single Nuclear Spin.” *Science*, **329**, 542 (2010).
- [153] C. Cohen-Tannoudji, F. Laloe, et B. Diu. *Mécanique quantique*. Hermann (1997).
- [154] N. V. Vitanov, B. W. Shore, L. Yatsenko, K. Böhmer, T. Halfmann, T. Rickes, et K. Bergmann. “Power broadening revisited : theory and experiment.” *Optics Communications*, **199**, 117 (2001).
- [155] A. Dréau, M. Lesik, L. Rondin, P. Spinicelli, O. Arcizet, J.-F. Roch, et V. Jacques. “Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced dc magnetic field sensitivity.” *Physical Review B*, **84**, 195204 (2011).
- [156] V. Dobrovitski, a. Feiguin, D. Awschalom, et R. Hanson. “Decoherence dynamics of a single spin versus spin ensemble.” *Physical Review B*, **77**, 245212 (2008).
- [157] J. A. Weil et J. R. Bolton. *Electron Paramagnetic Resonance - Elementary Theory and Practical Applications*. Wiley-Interscience (2007).
- [158] M. A. Berstein, K. F. King, et J. Zhou, X. *Handbook of MRI Pulse Sequences*. Elsevier Academic Press (2004).
- [159] B. Smeltzer, J. McIntyre, et L. Childress. “Robust control of individual nuclear spins in diamond.” *Physical Review A*, **80**, 050302 (2009).
- [160] S. Felton, a. Edmonds, M. Newton, P. Martineau, D. Fisher, D. Twitchen, et J. Baker. “Hyperfine interaction in the ground state of the negatively charged nitrogen vacancy center in diamond.” *Physical Review B*, **79**, 075203 (2009).
- [161] A. Gali. “Identification of individual  $^{13}\text{C}$  isotopes of nitrogen-vacancy center in diamond by combining the polarization studies of nuclear spins and first-principles calculations.” *Physical Review B*, **80**, 241204 (2009).

- [162] V. V. Dobrovitski, a. E. Feiguin, R. Hanson, et D. D. Awschalom. “Decay of Rabi Oscillations by Dipolar-Coupled Dynamical Spin Environments.” *Physical Review Letters*, **102**, 237601 (2009).
- [163] J. H. Shim, B. Nowak, I. Niemeyer, J. Zhang, F. D. Brandão, et D. Suter. “Characterization of hyperfine interaction between single electron and single nuclear spins in diamond assisted by quantum beat from the nuclear spin.” *arXiv*, pages 1–17 (2013). [arXiv:1307.0257v2](https://arxiv.org/abs/1307.0257v2).
- [164] M. Steger, *et al.* “Quantum Information Storage for over 180 s Using Donor Spins in a 28Si “Semiconductor Vacuum”.” *Science*, **336**, 1280 (2012).
- [165] X.-f. He, N. B. Manson, et P. T. H. Fisk. “Paramagnetic resonance of photoexcited N-V defects in diamond. I. Level anticrossing in the  $^3A$  ground state.” *Physical Review B*, **47**, 8809 (1993).
- [166] V. Jacques, *et al.* “Dynamic Polarization of Single Nuclear Spins by Optical Pumping of Nitrogen-Vacancy Color Centers in Diamond at Room Temperature.” *Physical Review Letters*, **102**, 057403 (2009).
- [167] 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.” *Nature Physics*, **1**, 94 (2005).
- [168] M. Steiner, P. Neumann, J. Beck, F. Jelezko, et J. Wrachtrup. “Universal enhancement of the optical readout fidelity of single electron spins at nitrogen-vacancy centers in diamond.” *Physical Review B*, **81**, 035205 (2010).
- [169] J. Preskill. “Reliable quantum computers.” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **454**, 385 (1998).
- [170] L. Robledo, L. Childress, H. Bernien, B. Hensen, P. F. A. Alkemade, et R. Hanson. “High-fidelity projective read-out of a solid-state spin quantum register.” *Nature*, **477**, 574 (2011).
- [171] A. Dréau, P. Spinicelli, J. R. Maze, J.-F. Roch, et V. Jacques. “Single-shot readout of multiple nuclear spin qubits in diamond under ambient conditions.” *Physical Review Letters*, **110**, 060502 (2013).
- [172] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, et B. P. Flannery. *Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press (2007).

- 
- [173] J.-Y. Oувrard. *Probabilités : Tome 1, Licence - CAPES*. Cassini (2008).
- [174] M. A. Nielsen et I. L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press (2000).
- [175] J. P. Hadden, *et al.* “Strongly enhanced photon collection from diamond defect centers under microfabricated integrated solid immersion lenses.” *Applied Physics Letters*, **97** (2010).
- [176] T. M. Babinec, B. J. M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J. R. Maze, P. R. Hemmer, et M. Loncar. “A diamond nanowire single-photon source.” *Nature nanotechnology*, **5**, 195 (2010).
- [177] R. Albrecht, A. Bommer, C. Deutsch, J. Reichel, et C. Becher. “Coupling of a Single Nitrogen-Vacancy center in diamond to a Fiber-Based Microcavity.” *Physical Review Letters*, **110**, 1 (2013).
- [178] H. Kaupp, C. Deutsch, H.-c. Chang, J. Reichel, T. W. Hänsch, et D. Hunger. “Scaling laws of the cavity enhancement for NV centers in diamond.” *arXiv*, pages 1–8 (2013). [arXiv:1304.0948v1](https://arxiv.org/abs/1304.0948v1).
- [179] N. Imoto, H. A. Haus, et Y. Yamamoto. “Quantum nondemolition measurement of the photon number via the optical Kerr effect.” *Physical Review A*, **32**, 2287 (1985).
- [180] D. W. Allan. “Atomic Frequency Standards.” *Proceedings of the IEEE*, **54**, 221 (1966).
- [181] W. J. Riley. *Handbook of Frequency Stability Analysis*. NIST Special Publication (2008). ISBN 3019753058.
- [182] C. P. Slichter. *The Principles of Magnetic Resonance*. Springer, 3rd edition (1996).
- [183] L. Childress, J. Taylor, a. Sørensen, et M. Lukin. “Fault-Tolerant Quantum Communication Based on Solid-State Photon Emitters.” *Physical Review Letters*, **96**, 070504 (2006).
- [184] S. Olmschenk, D. N. Matsukevich, P. Maunz, D. Hayes, et C. Monroe. “Quantum Teleportation Between Distant Matter Qubits.” *Science*, **323**, 486 (2009).
- [185] E. Dennis, A. Kitaev, A. Landahl, et J. Preskill. “Topological quantum memory.” *Journal of Mathematical Physics*, **43**, 4452 (2002).

- [186] N. H. Nickerson, Y. Li, et S. C. Benjamin. “Topological quantum computing with a very noisy network and local error rates approaching one percent.” *Nature communications*, **4**, 1756 (2013).
- [187] O. Arcizet, V. Jacques, a. Siria, P. Poncharal, P. Vincent, et S. Seidelin. “A single nitrogen-vacancy defect coupled to a nanomechanical oscillator.” *Nature Physics*, **7**, 879 (2011).
- [188] J. Pawley, editor. *Handbook of Biological Confocal Microscopy*. Number v. 236 dans Handbook of biological confocal microscopy. Springer (2006). ISBN 9780387259215.
- [189] R. Hanbury Brown et R. Q. Twiss. “Correlation between photons in two coherent beams of light.” *Nature*, **177**, 27 (1956).
- [190] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, et P. Grangier. “Nonclassical radiation from diamond nanocrystals.” *Physical Review A*, **64**, 061802 (2001).
- [191] C. C. C. Gerry et P. Knight. *Introductory Quantum Optics*. Cambridge University Press (2005). ISBN 9780521820356.
- [192] H. J. Kimble, M. Dagenais, et L. Mandel. “Photon Antibunching in Resonance Fluorescence.” *Physical Review Letters*, **39**, 691 (1977).
- [193] A. Dräbenstedt, L. Fleury, C. Tietz, F. Jelezko, S. Kilin, A. Nizovtzev, et J. Wrachtrup. “Low-temperature microscopy and spectroscopy on single defect centers in diamond.” *Physical Review B*, **60**, 503 (1999).
- [194] L. Rondin. *Réalisation d’un magnétomètre à centre coloré NV du diamant*. Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2012).
- [195] G. D. Fuchs, V. V. Dobrovitski, D. M. Toyli, F. J. Heremans, C. D. Weis, T. Schenkel, et D. D. Awschalom. “Excited-state spin coherence of a single nitrogen–vacancy centre in diamond.” *Nature Physics*, **6**, 668 (2010).
- [196] G. D. Fuchs, a. L. Falk, V. V. Dobrovitski, et D. D. Awschalom. “Spin Coherence during Optical Excitation of a Single Nitrogen-Vacancy Center in Diamond.” *Physical Review Letters*, **108**, 157602 (2012).
- [197] M. A. Finn, G. W. Greenlees, J. Kumar, et D. A. Lewis. “Poisson, sub-Poisson, and Bose-Einstein statistics in three-level atoms.” *Physical Review A*, **38**, 773 (1988).
- [198] M. S. Kim et P. L. Knight. “Quantum-jump telegraph noise and macroscopic intensity fluctuations.” *Physical Review A*, **36**, 5265 (1987).

- [199] A. Molski. “Photon-counting distribution of fluorescence from a blinking molecule.”  
*Chemical Physics Letters*, **324**, 301 (2000).

## RÉSUMÉ

L'information quantique repose sur un traitement de l'information, non plus de manière classique, mais de manière quantique, afin d'augmenter l'efficacité de certains algorithmes informatiques. Un tel objectif nécessite de construire des registres quantiques fondés, par exemple, sur l'assemblage cohérent d'un grand nombre de systèmes quantiques individuels qui jouent alors le rôle de bits d'information quantiques. Dans ce contexte, le centre coloré NV du diamant fait l'objet de nombreuses recherches car il est l'un des rares systèmes pouvant être utilisé comme bit quantique à l'état solide et à température ambiante.

Cette thèse étudie les interactions du spin électronique du centre NV avec des spins nucléaires présents dans la matrice de diamant, dans le but de créer des registres quantiques hybrides dans le diamant. Dans un premier temps, nous expliquerons comment le spin électronique du centre NV peut être utilisé pour détecter des spins nucléaires disséminés dans le diamant. Puis, le centre NV sera exploité comme bit quantique auxiliaire pour initialiser l'état de ces spins nucléaires, soit en tirant profit d'un anti-croisement de niveaux, soit en implémentant une mesure projective. Enfin, nous analyserons les origines des limitations des temps de cohérence des centres NV dans les échantillons de diamant ultrapurs, provenant de l'interaction avec un bain de spins nucléaires environnant.

Outre leur intérêt en information quantique, l'étude et le contrôle des spins dans le diamant ouvrent la voie à la réalisation de nano-capteurs ultrasensibles, dont les applications couvrent des domaines très variés de la physique moderne.

## ABSTRACT

The principle of quantum information relies on processing information, not from a classical point of view but from a quantum one, in order to increase the efficiency of some computer algorithms. Fulfilling such a goal requires the construction of a quantum register, for instance by coherently putting together a large number of individual quantum systems which play the role of quantum information bits. In this respect, a lot of research has focused on the NV colored center of diamond as it constitutes one of the few systems which can be used as a solid-state quantum bit at room temperature.

This doctoral thesis studies the interactions between the NV electronic spin and surrounding nuclear spins located in the diamond matrix, with the intention of creating diamond quantum hybrid systems. We first explain how the NV electronic spin can be used to detect nuclear spins dispersed inside the diamond. Then, we use the NV center as an ancillary quantum bit to initialize the state of these nuclear spins, either by benefitting from a level-anticrossing, or by implementing a projective measurement. Finally, we analyse the origins of the limitation of the coherence time of NV centers in ultrapure diamond samples caused by the interaction with a surrounding nuclear spin bath.

Besides their interest for quantum information processing, the study and control of spins in diamond also open the path to making highly sensitive nano-sensors, for which applications can be found in numerous fields of modern physics.