

# Magnétométrie vectorielle à base de centres colorés dans le diamant

par

David Roy-Guay

Thèse présentée au département de physique  
en vue de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ des SCIENCES  
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 2 novembre 2016



Le 5 octobre 2016

*le jury a accepté la thèse de Monsieur David Roy-Guay dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Denis Morris  
Directeur de recherche  
Département de physique, Université de Sherbrooke

Professeur Michel Pioro-Ladrière  
Codirecteur de recherche  
Département de physique, Université de Sherbrooke

Professeur Alexandre Blais  
Membre interne  
Département de physique, Université de Sherbrooke

Professeur Sébastien Francoeur  
Membre externe  
Département de génie physique, Polytechnique Montréal

Professeur Bertrand Reulet  
Président rapporteur  
Département de physique, Université de Sherbrooke

À ma famille et amis



# Sommaire

Les centres azote-lacune (aussi appelés centres NV) dans le diamant possèdent des propriétés de cohérence de spin exceptionnelles à température pièce, de sorte qu'on peut les utiliser en tant que senseurs quantiques. En particulier, le champ magnétique affecte significativement la raie de résonance de spin, de sorte que des sensibilités au champ allant jusqu'au  $\text{pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  peuvent être réalisées. À ce niveau de détection, cette technologie quantique est compétitive avec celle des senseurs de champ conventionnels, en plus de posséder un volume de sonde nanométrique. Dans le cadre de cette thèse, les centres NV sont distingués des autres défauts radiatifs dans le diamant, par l'intermédiaire des techniques de photoluminescence et de cathodoluminescence. Par la suite, un circuit imprimé injectant des micro-ondes permet de réaliser, sous illumination laser, la résonance de spin détectée optiquement, technique à la base de toutes les mesures sur ce type de matériau. Le couplage hyperfin aux spins nucléaires est mis en évidence et la magnétospectroscopie confirme que les spins électroniques des centres NV sont manipulés. Les probabilités de transition pour les différents états triplets, en champ hors axe du centre NV, sont calculées afin de décrire l'évolution de la visibilité des raies de résonance en champ magnétique. Le contrôle cohérent d'un ensemble de centres est réalisé à champ nul et en champ anisotrope. Les oscillations de Rabi observées mettent en évidence le rôle du bain de spins nucléaires, par la variation de phase des chevrons de Rabi. Le comportement quadratique en puissance micro-ondes et en décalage attendu est obtenu, démontrant un bon contrôle sur ce système quantique à deux niveaux. De plus, par le biais d'une technique novatrice, le lien entre les fréquences Rabi des différentes orientations de centres azote-lacune et leur axe cristallin est établi. Cette technique réalise la magnétométrie vectorielle sans avoir à appliquer un champ externe selon tous les axes des centres NV. Combiné aux techniques de gravure

plasma et d'électrolithographie de petites structures, tous les ingrédients sont réunis afin de réaliser un capteur de champ magnétique haute sensibilité. Le domaine des applications d'un tel senseur est très vaste, allant de la spintronique, à la médecine et la géomatique.

Mots clés : diamant, magnétométrie, résonance de spin détectée optiquement, centre azote-lacune, technologie quantique

## Remerciements

Le cheminement au doctorat s'est révélé excitant et stimulant en grande partie grâce aux interactions avec les groupes de recherche de l'EPIQ et de l'INTRIQ. Ce fût un privilège de prendre part à de multiples écoles d'été et rencontres bi-annuelles qui ont enrichi fortement ma formation en informatique quantique. Je tiens à remercier tous les étudiants qui sont passés par 'The House', soit Branko, Julien, Dany, Sophie, Patrick, Chloé, Maxime, Anne-Marie, Alexandre ainsi que les stagiaires Marc-Olivier et Manon qui ont contribué à mon projet. En particulier, merci à Branko pour avoir partagé mes élans de folie au laboratoire dans le noir au froid alors qu'il faisait gros soleil dehors l'été. Merci aussi à Guillaume de ton support et d'être venu à Sherbrooke, sans toi, pas certain que j'aurais fait le même choix!

Merci aux techniciens Fred, Michael, team cryo, Gab pour leur aide au laboratoire et en salles propres, ainsi qu'au personnel de soutien des salles blanches qui m'ont assisté dans le développement des techniques expérimentales. Dick, ton apport fût un 'game changer' et j'espère que de nombreux étudiants pourront profiter de ton regard extérieur, ta motivation et ton aide dans toutes les facettes des études supérieures. Je te décerne le titre honorifique de directeur de doctorat!

Même si les mesures n'ont pas abouti, je veux remercier Loutfi, Erika, Zack du groupe de Lillian Childress ainsi que Lily elle même pour m'avoir accueilli comme un confrère. Grâce à vous, j'ai pu vivre le moment excitant de la découverte d'un NV unique. Merci aussi à Claudine Allen, Dany et Vincent pour m'avoir aidé au début du doctorat dans l'isolation du signal des centres NV.

Je veux également remercier le soutien de mes parents durant mes études supérieures, il y a certainement beaucoup de votre passion que j'ai pu transmettre dans cette thèse. Marie-Ève, mon doctorat a été un long marathon où le fil d'arrivée

semblait infranchissable, merci de m'avoir soutenu pendant mes pertes d'énergie et de moral. Daphnée, je suis désolé, mais j'ai fini d'aller à l'école avant toi!

Merci au comité d'avoir lu et commenté ma thèse, sa qualité en est certainement améliorée. Michel et Denis, j'ai toujours senti que la limite n'était que moi-même, et mon doctorat se résumerait en un mot : opportunités. Les conférences multiples, la liberté d'explorer des domaines connexes à la recherche allait de pair et tout était possible. Denis, ta diligence et ta disponibilité m'ont permis je crois d'atteindre un excellent standard de qualité. Michel, les multiples rencontres dynamisantes et le feedback destructif sur mes réalisations ont fait de moi un meilleur chercheur. Merci pour ta conviction et d'avoir Piorolisé les multiples facettes de mes initiatives, avec toi rien n'est impossible!

# Table des matières

<b>Sommaire</b>	<b>ii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Aspects théoriques</b>	<b>13</b>
1.1 Structure énergétique . . . . .	13
1.2 Contrôle d'un qubit en champ magnétique . . . . .	15
1.2.1 Hamiltonien en champ . . . . .	16
1.2.2 Oscillations de Rabi . . . . .	16
1.2.3 États et énergies propres . . . . .	18
1.2.4 Force de transition . . . . .	19
1.2.5 Contraste des raies de résonance . . . . .	22
1.3 Réduction de visibilité des oscillations de Rabi . . . . .	22
1.4 Sensibilité en champ magnétique . . . . .	26
1.4.1 Séquences de pulses . . . . .	27
1.4.2 Taux de photons . . . . .	29
1.4.3 Magnétométrie vectorielle . . . . .	29
<b>2 Aspects expérimentaux</b>	<b>31</b>
2.1 Fabrication des dispositifs . . . . .	31
2.1.1 Croissance des diamants HPHT et CVD . . . . .	32
2.1.2 Circuit micro-ondes et photolithographie . . . . .	33
2.2 Montages de luminescence et de résonance de spin . . . . .	36
2.2.1 Photoluminescence . . . . .	36
2.2.2 Résonance de spin . . . . .	37

<b>3</b>	<b>Caractérisation des centres radiatifs dans le diamant</b>	<b>43</b>
3.1	Photoluminescence . . . . .	44
3.1.1	Centres H3 . . . . .	45
3.1.2	Centres SiV . . . . .	45
3.1.3	Centres NV <sup>0</sup> . . . . .	45
3.1.4	Centres NV <sup>-</sup> . . . . .	46
3.1.5	Dynamique d'ionisation des centres NV . . . . .	47
3.1.6	Phonons et dépendance en température . . . . .	48
3.2	Détection optique de la résonance de spin . . . . .	49
3.2.1	Dépendance en longueur d'onde . . . . .	50
3.2.2	Couplage spin-phonon et temps de cohérence . . . . .	51
3.2.3	Dépendance en fréquence . . . . .	51
3.3	Résonance de spin en champ magnétique isotrope . . . . .	53
3.3.1	Détermination du facteur de Landé . . . . .	53
3.3.2	Perte de visibilité . . . . .	54
3.4	Contrôle cohérent des centres NV . . . . .	55
3.4.1	Oscillations de Rabi . . . . .	56
3.4.2	Dépendance en puissance . . . . .	57
3.4.3	Lecture de l'état . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Magnéto-métrie quantique</b>	<b>61</b>
4.1	Résonance de spin en champ magnétique . . . . .	61
4.2	Oscillations de Rabi en champ magnétique . . . . .	63
4.3	Chevrons de Rabi . . . . .	65
4.4	Magnéto-métrie vectorielle . . . . .	69
4.4.1	Choix du champ micro-ondes connu . . . . .	69
4.4.2	Oscillations de Rabi des différentes orientations NV . . . . .	70
4.4.3	Forces de transition . . . . .	74
4.4.4	Identification des orientations NV . . . . .	75
4.4.5	Vérification des orientations . . . . .	79
4.4.6	Approximation par moyennage . . . . .	79
4.4.7	Comparaison et potentiel de la méthode . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Réalisation d'un capteur de champ haute sensibilité</b>	<b>83</b>
5.1	Électrolithographie sur diamant . . . . .	83

<i>Table des matières</i>	ix
5.1.1 Cartographie de centres colorés uniques . . . . .	84
5.2 Gravure plasma . . . . .	86
5.2.1 Paramètres importants de gravure . . . . .	87
5.3 Cathodoluminescence . . . . .	88
<b>Conclusion</b>	<b>92</b>
<b>A Annexe</b>	<b>97</b>
A.1 Appareils . . . . .	97
A.2 Recettes . . . . .	99
A.2.1 Photolithographie sans masque . . . . .	99
A.2.2 Électrolithographie . . . . .	101
A.2.3 Gravure plasma . . . . .	102
A.2.4 Nettoyage triple acides . . . . .	103
<b>Bibliographie</b>	<b>105</b>





# Table des figures

1	Capture d'un électron par un défaut atomique . . . . .	2
2	Sensibilité et volume de détection de technologies de mesure de champ magnétique . . . . .	9
1.1	Structure cristalline du centre NV et niveaux d'énergie de l'état triplet.	14
1.2	Paramètres d'une raie de résonance détectée optiquement . . . . .	15
1.3	Fréquence de l'état triplet en fonction de l'amplitude et de l'angle du champ magnétique. . . . .	17
1.4	Diagramme de probabilité d'occupation en fonction du décalage en fréquence et de la puissance micro-ondes. . . . .	19
1.5	Force de transition en fonction de l'angle entre le champ magnétique et l'axe du centre coloré. . . . .	20
1.6	Force de transition en fonction de l'amplitude du champ magnétique pour un champ à $54.7^\circ$ des axes NV. . . . .	23
1.7	Probabilités de transition moyennées sur les distributions de champ magnétique nucléaire. . . . .	25
1.8	Séquences de pulse pour la détection d'un champ magnétique . . . . .	28
2.1	Techniques de croissance de diamant . . . . .	33
2.2	Éléments pour l'injection de micro-ondes pour résonance de spin dans le diamant. . . . .	34
2.3	Étapes de fabrication en photolithographie de lignes micro-ondes sur diamant . . . . .	35
2.4	Montage expérimental de caractérisation de photoluminescence . . . . .	37
2.5	Montage expérimental de manipulation de spin . . . . .	38
2.6	Circuit imprimé et séquence de pulse pour résonance de spin . . . . .	39

3.1	Photoluminescence du centre H3 . . . . .	44
3.2	Spectre de luminescence dans la région des centres colorés . . . . .	46
3.3	Photoluminescence des centres colorés pour différentes énergies d'excitation . . . . .	48
3.4	Photoluminescence à 5 K et à 293 K . . . . .	49
3.5	Détection optique de la résonance de spin en fonction de la longueur d'onde à champ nul . . . . .	50
3.6	Raie de résonance détectée optiquement à champ nul . . . . .	52
3.7	Raies de résonance de spin pour un champ magnétique statique perpendiculaire au diamant . . . . .	53
3.8	Contraste des raies de résonance de spin en fonction du champ magnétique . . . . .	55
3.9	Oscillations de Rabi à champ nul . . . . .	56
3.10	Dépendance en puissance des oscillations de Rabi . . . . .	57
3.11	Oscillations de Rabi sur caméra et dynamique de relaxation de spin . . . . .	58
4.1	Raies de résonance détectées optiquement en champ magnétique . . . . .	62
4.2	Dépendance en puissance de la fréquence de Rabi sous un champ magnétique . . . . .	64
4.3	Raies de résonance détectées optiquement pour les chevrons de Rabi . . . . .	65
4.4	Chevrons de Rabi pour les branches $m_s = \pm 1$ . . . . .	66
4.5	Expérience et théorie pour un chevron de Rabi sous interaction hyperfine avec le spin nucléaire de $^{14}\text{N}$ . . . . .	67
4.6	Paramètres extraits des chevrons de Rabi . . . . .	68
4.7	Configuration des micro-ondes et du champ magnétique anisotrope . . . . .	70
4.8	Champ micro-ondes en fonction de la profondeur . . . . .	71
4.9	Spectre de raies de résonance et leurs courbes de Rabi . . . . .	72
4.10	Forces de transition et ratio de transition en fonction de l'angle du champ pour les transitions $T_+, T_-$ . . . . .	73
4.11	Validation des orientations NV et du champ magnétique trouvés par les fréquences de Rabi. . . . .	75
4.12	Simulation de l'énergie Zeeman pour toutes les orientations NV à partir du vecteur de champ magnétique calculé. . . . .	77
4.13	Vérification des orientations NV par un champ externe . . . . .	78

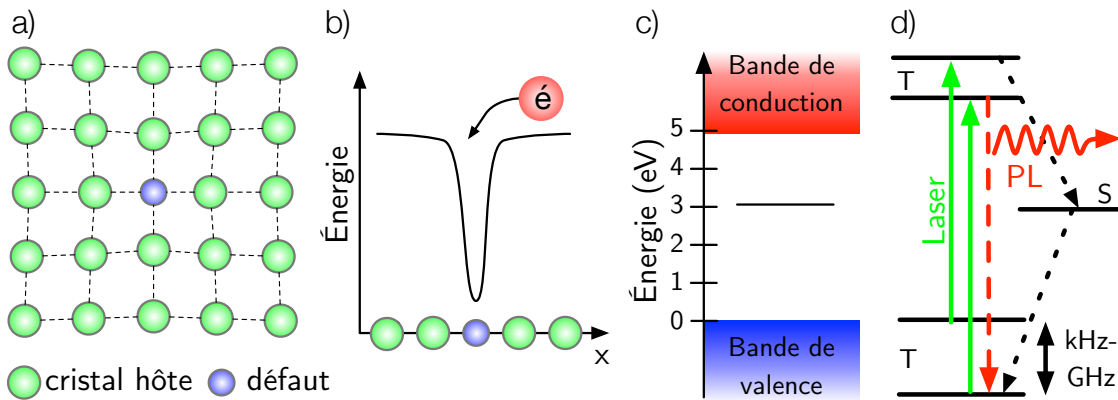
4.14	Déviatiion de la moyenne pour les taux de transition $w_+, w_-$ . . . . .	79
5.1	Étapes de fabrication en électrolithographie sur diamant . . . . .	84
5.2	Électrolithographie de marqueurs sur diamant . . . . .	85
5.3	Circuit aligné sur un centre NV unique . . . . .	86
5.4	Procédé de gravure plasma sur diamant et structures gravées . . . . .	87
5.5	Montage de cathodoluminescence . . . . .	89
5.6	Spectres de cathodoluminescence des centres $NV^0$ . . . . .	90
5.7	Intensité de cathodoluminescence en fonction de l'énergie des électrons . . . . .	91
A.1	Montage pour le bouillage d'acides . . . . .	103



# Introduction

La simulation de systèmes en physique a été révolutionnée par l'invention du transistor, maintenant à la base des technologies de l'information. La taille de la grille de contrôle n'a cessé de diminuer durant les dernières décennies, guidée par la loi de Moore qui prédit que le nombre de transistors par unité de surface double à tous les 18 mois. Cependant, les limites de cette évolution commencent à se manifester car à une taille de grille de 7 nm et une taille de barrière d'oxyde de 1 nm, l'effet tunnel (un effet quantique), n'est plus négligeable [1]. Plutôt que de tenter de supprimer cet effet indésirable, l'informatique quantique vise à exploiter les propriétés quantiques afin de réaliser des simulations plus efficaces. En effet, on estime que le tiers des calculs des super-ordinateurs sont affectés aux simulations matériaux et de dynamique moléculaire [2]. Un ordinateur quantique peut profiter des phénomènes de superposition et d'enchèvement pour accéder à un espace d'états quantiques exponentiellement plus grand. Par le biais d'algorithmes quantiques, certains problèmes peuvent être accélérés, puisqu'ils ne nécessitent que  $n$  transistors quantiques (qubits), tandis que  $2^n$  transistors classiques seraient nécessaires. Ainsi, plusieurs implémentations expérimentales de qubits ont vu le jour, notamment les qubits supraconducteurs [3, 4], les pièges à ions [5] et les qubits de spin [6].

Une façon de créer des qubits est de piéger des électrons uniques dans le potentiel de défauts atomiques créés dans des cristaux de haute pureté. Outre le silicium, le diamant peut être synthétisé avec une haute pureté et un niveau de dopage bien contrôlé. En introduisant de l'azote pendant la croissance, le centre azote-lacune (appelé centre NV par simplicité) peut être formé et a démontré un excellent potentiel en tant que qubit. Étant un dipole unique, son interaction dipolaire avec l'environnement rapproché est très faible, qui par le fait même rend difficile le contrôle du



**FIGURE 1** Capture d'un électron par un défaut atomique. a) Introduction d'un défaut dans le cristal hôte, modifiant le paramètre cristallin. b) Potentiel résultant de l'ajout d'un défaut. c) Structure de bande généralisée pour un défaut optique. d) Niveaux d'énergie afin de pouvoir lire l'état du défaut basé sur l'intensité de la photoluminescence (PL). T (S) représente les niveaux triplet (singulet)

couplage entre centres NV dans une architecture multi-qubits pour l'informatique quantique. Par contre, ce qubit est un très bon senseur des changements des propriétés locales de son environnement. Ainsi comme sera mis en valeur dans cette thèse, les centres NV possèdent une sensibilité au champ magnétique exceptionnelle, opèrent à la température de la pièce et sont des senseurs possédant une résolution spatiale à l'échelle atomique.

## Contrôle de l'état quantique de défauts atomiques

Le spin électronique est naturellement un bon candidat pour le traitement quantique de l'information et autres technologies quantiques. Le défi est d'isoler un électron unique et de contrôler son interaction avec l'environnement. Pour piéger un électron unique, plusieurs approches peuvent être envisagées : de manière électrostatique [7], capter un électron dans une boîte quantique épitaxiale [8] ou introduire un dopant unique dans un cristal [9]. Cette dernière approche est résumée à la figure 1. En substituant un atome du cristal par un défaut ou une lacune, un puits de potentiel atomique est créé. Par la suite, les états de ce puits peuvent être peuplés par des électrons injectés par dopage ou par l'intermédiaire de grilles électrostatiques.

La population électronique de ces états peut également être contrôlée par excitation optique.

Certains critères généraux sont essentiels afin de créer un défaut optique qui est également un bon qubit [9]. De façon à pouvoir manipuler et lire son état avant sa relaxation ou l'interaction avec son environnement, l'état de spin du défaut doit posséder un long temps de relaxation et un long temps de cohérence, . Un cycle de pompage optique permettant de polariser le qubit assure qu'on pourra l'initialiser. En ce sens, l'état triplet est un bon candidat puisque l'énergie d'un niveau singulet peut se retrouver entre les niveaux triplets. En se couplant préférentiellement à un état de spin excité, l'état singulet crée un nouveau canal de relaxation (voir figure 1d). Un écart en énergie dans l'intervalle de fréquences du kHz au GHz doit être accessible pour la résonance de spin. Entre autre, ceci assure que les sources de contrôle sont disponibles avec une haute puissance et un temps d'impulsion accordable pour le contrôle cohérent. De plus, la lecture de l'état du qubit doit être réalisée soit par l'intensité lumineuse, la polarisation des photons émis ou encore la longueur d'onde d'émission. Des transitions optiques découplées de l'état électronique du cristal sont également nécessaires pour exciter uniquement les qubits et non injecter des porteurs dans la bande de conduction du cristal. Finalement, des transitions optiques de grande différence d'énergie et un faible couplage spin-phonon évitent l'excitation thermique.

Le cristal hôte idéal doit également répondre à certains critères de "qualité", dont posséder un grand gap afin que le puits de potentiel créé par le défaut soit découplé des bandes du cristal. Un faible couplage spin-orbite permet également de minimiser les inversions d'état du défaut, assurant un long temps de cohérence. On doit être capable de créer des cristaux de bonne qualité sous forme de monocristaux ou de couches minces. Les impuretés doivent être réduites au minimum mais il est nécessaire de pouvoir créer des défauts uniques dans ces cristaux. Finalement le cristal doit pouvoir être enrichi isotopiquement afin d'éliminer les spins nucléaires qui diminuent le temps de cohérence. En ce sens, quelques candidats prometteurs ont été étudiés dans la littérature, notamment le carbure de silicium [10, 11, 12], le ZnO [13] et le diamant.

Pour obtenir ces défauts au sein d'une structure cristalline de qualité, la plupart

des défauts sont issus d'impuretés générées durant la croissance ou créées intentionnellement par implantation ionique. Dans ce cadre les centres NV, par leur long temps de cohérence à l'ambiante, ont au cours de la dernière décennie encouragé les spectroscopistes à se lancer à la quête de nouveaux défauts optiques avec leurs microscopes optiques. En balayant des substrats disponibles commercialement, un zoo de défauts radiatifs passés sous le radar précédemment ou jugés indésirables tels la dilacune dans le carbure de silicium ou le centre silicium-lacune dans le diamant révèlent leur potentiel en résonance de spin. La lecture optique de l'état du défaut profite de photodétecteurs très efficaces qui peuvent mesurer des photons uniques, facilitant la détection de défauts individuels. Le contrôle cohérent du spin est accompli sous excitation résonante optique ou micro-ondes. Par la suite, en contrôlant le temps d'interaction avec cette excitation, des oscillations de Rabi sont obtenues. Celles-ci permettent de déduire la force de couplage du défaut avec l'excitation et de quantifier l'interaction du défaut avec l'environnement par la décohérence des oscillations.

Le diamant est un candidat idéal pour les critères énumérés ci-haut. Plusieurs fournisseurs de substrats crus par épitaxie offrent le choix de densité d'impuretés, de quelques parties par milliard (ppb) à plusieurs centaines de parties par millions (ppm). Certains diamants synthétiques présentent même un degré de pureté supérieur à celui des diamants naturels. De plus, comme le carbone 12 ne possède pas de spin nucléaire, seuls les spins nucléaires de l'isotope  $^{13}\text{C}$  qui compose 1.1% du diamant contribuent à la décohérence. En fait, comme mis en évidence à la prochaine section, cet isotope peut être exploité en tant que ressource quantique additionnelle. Le carbone 13 peut également être retiré facilement par l'utilisation de sources enrichies isotopiquement pour la croissance. Le diamant possède une bande interdite de 5 eV et les états des défauts d'intérêt sont bien découplés des bandes de conduction et de valence. De plus, le faible couplage spin-orbite rend le spin des électrons pratiquement insensibles aux fluctuations de charge. Finalement, notons que les propriétés mécaniques du diamant (grande rigidité) sont telles que ses modes de phonons sont très énergétiques : ceux-ci ne peuvent être excités à température ambiante, ce qui assure un découplage total des électrons du cristal hôte. En fait, le temps de relaxation spin-réseau est limité par ces phonons, à un temps de  $10^2$ - $10^4$  s. Ainsi, le temps de cohérence à température ambiante des spins dans le diamant n'est



pas limité par le couplage spin-réseau, mais plutôt par les interactions dipolaires avec les autres spins.

Plus de 20 espèces de défauts radiatifs ont été répertoriées dans le diamant ; ceux-ci sont liés aux éléments H, He, Li, B, N, O, Ne, P, Si, As, Ti, Cr, Ni, Co, Zn, Zr, Ag, W, Xe et Tl. Les niveaux d'énergie supplémentaires introduits par ces impuretés sont responsables de la coloration du diamant, par exemple bleuté pour le bore, jaune pour l'azote et verdâtre pour la présence de lacunes. Cependant, seulement quelques défauts possèdent une résonance de spin accessible optiquement et la quête de nouveaux défauts continue. Pour preuve, récemment une nouvelle raie de luminescence d'origine atomique inconnue a été identifiée [14] (nommée ST1) dans des piliers de diamant, possédant une luminosité corrélée avec la résonance de spin. En ce sens, le silicium est un candidat intéressant ; sous forme silicium-lacune (SiV) plus de 80% de son émission est concentrée dans une raie relativement fine et ses propriétés de spin ont été mesurées en champ. Cependant, le contrôle cohérent de l'état de spin n'a pas encore été démontré [15, 16, 17]. Dans le diamant, le défaut quantique le mieux caractérisé par luminescence et résonance de spin est le centre NV. Ce défaut possède des propriétés de spin mesurables optiquement et un long temps de cohérence est obtenu à température ambiante.

## Centres NV : état de l'art

---

L'émission des centres NV à 1.945 eV (637 nm) qui donne une teinte rouge au diamant est connue depuis les années 70 par les mesures de photoluminescence de Davies *et al.* [18]. Son signal de résonance de spin a été mesuré à quelques années d'intervalle [19], mais il a fallu attendre à 1997 pour que le signal de résonance de spin détectée optiquement soit mesuré [20] et quelques années pour le contrôle cohérent de l'état de spin par Jelezko *et al.* [21]. Ces démonstrations ont attiré l'intérêt de la communauté de l'information quantique, puisque la cohérence de l'état de spin subsiste à température pièce, avec un temps de cohérence d'environ 1  $\mu$ s [22]. Par la suite, le temps de cohérence a été étendu à la milliseconde en utilisant des échantillons faiblement dopés à l'azote et enrichis isotopiquement [23]. Combiné à une lecture optique, ces propriétés permettent d'incorporer le centre NV en tant que

bit quantique dans une architecture de processeur quantique un peu plus complexe. Ainsi, quelques démonstrations d'un petit processeur quantique ont été réalisées.

## Information quantique

L'algorithme quantique le plus simple, Deutsch-Jozsa, a été réalisé à température ambiante avec un centre NV unique [24]. Le centre NV profite également d'un environnement riche dont les interactions peuvent être contrôlées afin de générer de l'enchevêtrement [25]. Par exemple, le spin nucléaire de l'azote 14 formant le NV sert de registre quantique avec lequel l'état quantique du centre NV peut être échangé [26]. Avec ce système à deux qubits, l'algorithme de Grover a été implémenté avec une fidélité de 90% [27] et l'énergie de l'état de base de la molécule de  $\text{HeH}^+$  a pu être calculée [28], par l'algorithme de principe variationnel quantique [29]. En utilisant les spins nucléaires provenant d'azote 15 ou du carbone 13, présents aléatoirement autour de centres NV d'intérêt, le nombre de qubits couplés peut être augmenté afin d'implémenter des codes de correction d'erreur quantique [30, 31].

Par contre, l'extensibilité de cette approche est très limitée. En effet, comme les interactions entre les qubits sont de nature dipolaires, les qubits doivent être séparés de seulement quelques nanomètres, soit quelques sites atomiques plus loin. Les spins nucléaires étant issus d'isotopes, la difficulté de création de grands registres croît avec la taille. À ce titre, seul l'enchevêtrement de deux spins électroniques de centres NV [32, 33] et de deux spins nucléaires [34] à proximité a été démontré.

Pour amener l'enchevêtrement à des échelles macroscopiques, différents centres NV doivent être couplés via leurs photons uniques émis, dans un réseau photonique [35]. Dans le cas où ils possèdent exactement la même énergie, l'enchevêtrement est réalisé en superposant les photons sur une lame séparatrice. En ce sens, le contrôle de l'énergie des photons et la génération de photons uniques est un défi de taille, puisque la majorité de la lumière est captive du diamant (indice de réfraction  $n = 2.4$ ). Typiquement, seulement un faible pourcentage des photons émis est capté et compris dans la raie sans phonons (voir section 3.1.6). Des lentilles à immersion définies directement dans le diamant [36, 37], combinées à des grilles électrostatiques de contrôle de l'énergie d'émission [38] permettent d'améliorer ces

aspects. Via leur photons, deux centres NV situés à 3 mètres de distance ont pu être enchevêtrés [39]. Cependant, la probabilité de préparation d'enchevêtrement est d'un événement sur  $10^9$  (équivalent à la génération de photons enchevêtrés une fois par heure) même si les expériences sont menées à température cryogénique pour augmenter le nombre de photons émis à la même énergie. Une fois ce contrôle démontré, la téléportation d'états quantique entre deux centres NV séparés a pu être réalisée [40]. Les inégalités de Bell sans faille avec deux centres NV séparés par 1.3 km ont aussi été démontrées [41].

Une autre alternative pour coupler des centres NV est de les coupler à un bus quantique, soit par couplage avec un qubit de flux supraconducteur [42, 43] ou par couplage avec le mode magnétique d'un résonateur supraconducteur [44, 45, 46]. Le couplage par centre NV étant très faible, des ensembles ont été utilisés pour atteindre un couplage suffisant, bien que des progrès récents dans le confinement du mode magnétique nous approche du couplage d'un spin unique à un résonateur [47].

D'énormes progrès ont été accomplis dans le but de faire un processeur quantique avec les centres NV, mais l'extensibilité de cette architecture ne sera probablement pas suffisante pour arriver à faire du calcul quantique tolérant aux fautes. Par contre, étant de très bons qubits, les centres NV sont des détecteurs très sensibles à l'environnement électromagnétique. L'information sur l'état de spin modifié peut être lue optiquement, ce qui motive l'intérêt des centres NV comme senseurs quantiques.

## Senseur quantique

Le spin du centre NV est sensible à de multiples quantités. Les sensibilités typiques pour ces variables sont résumées au tableau 1 [48]. Dans tous les cas, le principe de détection est basé sur un déplacement en fréquence de la raie de résonance de spin lorsque le système de spins est soumis à une perturbation externe. Comme cette raie de résonance est généralement très fine (de l'ordre du MHz), le senseur possède en principe une grande sensibilité face à la propriété sondée.

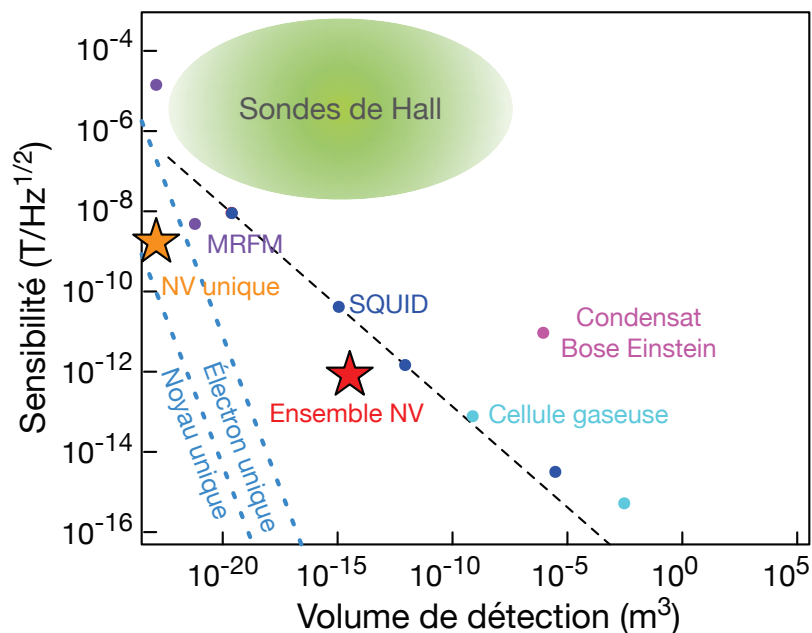
Un survol rapide des propriétés montre que les centres NV sont des thermomètres très précis, utiles pour l'étude de la diffusion de la chaleur [49, 50, 51].

Propriété	Coefficient de couplage		Sensibilité typique
Température	$\delta D / \delta T$	-74 kHz/K	0.13 K/ $\sqrt{\text{Hz}}$
Pression	$\delta D / \delta P$	1.5 kHz/bar	6.8 bar/ $\sqrt{\text{Hz}}$
Champ électrique	$\epsilon_z$	0.17 Hz/(V/m)	5.8 cm <sup>-1</sup> / $\sqrt{\text{Hz}}$
	$\epsilon_{xy}$	$3.5 \times 10^{-3}$ Hz/(V/m)	280 kV cm <sup>-1</sup> / $\sqrt{\text{Hz}}$
Stress	$\epsilon_{xy}/d$	10 <sup>11</sup> Hz/( $\delta l/l$ )	10 <sup>-7</sup> / $\sqrt{\text{Hz}}$
Champ magnétique (DC)	$\gamma$	28 MHz/mT	0.36 $\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$

**TABLE 1** Constantes de couplage des centres NV pour les différentes interactions avec l'environnement.  $d \approx 3 \times 10^{-13} (\text{V}/\text{m})^{-1}$  est le coefficient piézoélectrique.

Intégrés à des nanodiamants, la température peut être cartographiée à l'échelle sub-cellulaire [52]. Les champs électriques sont également mesurables à des échelles nanoscopiques, une technique intéressante face aux transistors monoélectroniques qui opèrent à des températures cryogéniques [53, 54]. En sondant directement un centre NV dans le cristal de diamant soumis à une déformation, le stress induit affecte également le spin via le champ électrique cristallin. À l'inverse, en intégrant un centre NV à un résonateur de diamant ou soumis à des ondes de déformation mécanique, la résonance de spin a été réalisée [55, 56, 57, 58]. Cette démonstration permet d'envisager des oscillateurs mécaniques quantiques en tant que bus quantique entre plusieurs centres NV [59].

L'interaction du système de spins avec le champ magnétique présente une constante de couplage de 28 MHz/mT (voir tableau 1). Pour un champ magnétique continu, une sensibilité au champ de l'ordre du  $\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$  est obtenue pour un ensemble de centres NV. Étant des défauts atomiques, les variations de champs magnétiques de très petits volumes peuvent être mesurées par les centres NV, et ce jusqu'à l'échelle du spin d'un électron [60, 61]. Cette capacité est remarquable lorsque comparée aux autres technologies de mesure de champs magnétiques (voir figure 2) et multiplie les champs d'applications, allant de la médecine et la pharmacologie, en passant par l'étude des phénomènes de spins en physique du solide.



**FIGURE 2** Sensibilité et volume de détection de technologies de mesure de champs magnétique. SQUID : *Superconducting Quantum Interference Device*, MRFM : *Magnetic Resonance Force Microscopy*. Inspiré de [62]

## Mesures de champ haute sensibilité

Le centre NV étant un qubit avec un long temps de cohérence à température pièce, ses raies de résonance de spin sont très fines. Afin d'obtenir une sensibilité supérieure, l'expertise développée en contrôle de qubits en informatique quantique peut être appliquée aux centres NV. Les séquences de pulses, tel l'écho de spin et la séquence Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), permettent de découpler davantage le qubit de son environnement de spins nucléaires, pouvant abaisser la sensibilité à l'ordre du  $fT/\sqrt{Hz}$  [63, 64, 65, 66].

En plaçant un centre NV unique au bout de la pointe d'un microscope à force atomique, la cartographie de structures magnétiques avec une précision nanométrique est possible [67, 68]. Par exemple, des domaines magnétiques de disques durs [69] ou des vortex supraconducteurs [70] ont été cartographiés à l'aide de telles approches. L'imagerie par résonance magnétique d'objets nanométriques est également un domaine en plein essor. Comme preuve de concept, un proton unique a été mesuré à température pièce [71]. Des propositions ont également été faites

afin d’imager par résonance magnétique des protéines ou des molécules pour des applications dans le domaine de la pharmaceutique [72].

Le temps de relaxation du spin, normalement supérieur à 100  $\mu\text{s}$ , est fortement diminué (jusqu’à 1  $\mu\text{s}$ ) par la relaxation induite par des agents de contraste magnétique [73]. Par cette technique de relaxiométrie, des chercheurs ont pu mesurer des variations de concentration d’agents en temps réel, et ce jusqu’à des concentrations de l’ordre du millimolaires [74]. En fonctionnalisant ces agents pour qu’ils se fixent à des cellules cancéreuses, une fine couche de centres NV dans un substrat de diamant peut cartographier bidimensionnellement ces cellules individuellement [75]. Un seuil de détection inégalé a été obtenu dans cette dernière étude. Mentionnons que cette application est tellement prometteuse qu’elle a mené à la création d’une entreprise, *Quantum Diamond Technologies*, à Boston.

Ces démonstrations de magnétométrie à base de centres NV ne sont qu’un échantillon des progrès fulgurants qu’a connus ce domaine de recherche au cours des dernières années. Les seuils de sensibilité sont constamment repoussés, atteignant maintenant le  $\text{pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  [76] à l’aide de grands ensembles de centres NV.

## Apport de cette thèse

---

Cette thèse est la première à l’Université de Sherbrooke à traiter des centres NV dans le diamant. Au départ, le projet est né de l’union d’expertises en manipulation de spin du Professeur Michel Pioro-Ladrière et d’optique du Professeur Denis Morris et de mon propre intérêt pour le domaine, largement suscité par la lecture de l’article *Diamond Age of Spintronics* [77] de Awschalom *et al.* Ainsi, la caractérisation optique de base a dû être effectuée pour isoler l’émission des NV. Ceci a débuté par la cathodoluminescence et la photoluminescence de diamants crus par Alexandre Tallaire au CNRS, dont les travaux préliminaires ont été publiés dans un acte de conférence intitulé *Photoluminescence and Cathodoluminescence of NV centers* [78]. Suite à la confirmation de la présence de centres NV, la résonance de spin détectée optiquement et les mesures en champ ont validé que le spin d’électrons est bel et bien manipulé. Le contrôle cohérent d’un ensemble de centres NV a été démontré par la

suite, via la mise en évidence des oscillations de Rabi. Afin de réaliser la magnéto-métrie vectorielle, les résonances de spin sous champ magnétique des différentes orientations de centres NV doivent être identifiées par rapport à leur axe cristallin. Conventionnellement, ceci est réalisé en appliquant un petit champ magnétique selon les différents axes, une manipulation qui affecte l'échantillon magnétique à l'étude. Or cette thèse démontre qu'en appliquant un champ micro-ondes connu, les fréquences Rabi des différentes orientations deviennent distinctes et peuvent être corrélées avec leur orientation cristalline. Cette technique novatrice, applicable à d'autres défauts quantiques atomiques, permet de réaliser la magnéto-métrie vectorielle sans affecter l'objet magnétique à l'étude. Un brevet provisoire intitulé *Vectorial magnetometer and associated methods for sensing an amplitude and orientation of a magnetic field* a d'ailleurs été déposé sur la technique et un article est en préparation pour publication. Suite à ces travaux de doctorat, l'Université de Sherbrooke possède désormais l'expertise nécessaire pour construire un magnétomètre de haute sensibilité à base de centres colorés dans le diamant. Cette nouvelle sonde a le potentiel de caractériser les phénomènes de spin à l'échelle nanoscopique en physique du solide. Du côté appliqué, de très petites variations de champ pour l'assurance qualité en micro-électronique et pour la cartographie de gisements de métaux affectant le champ terrestre pourront être mesurés.





## Chapitre 1

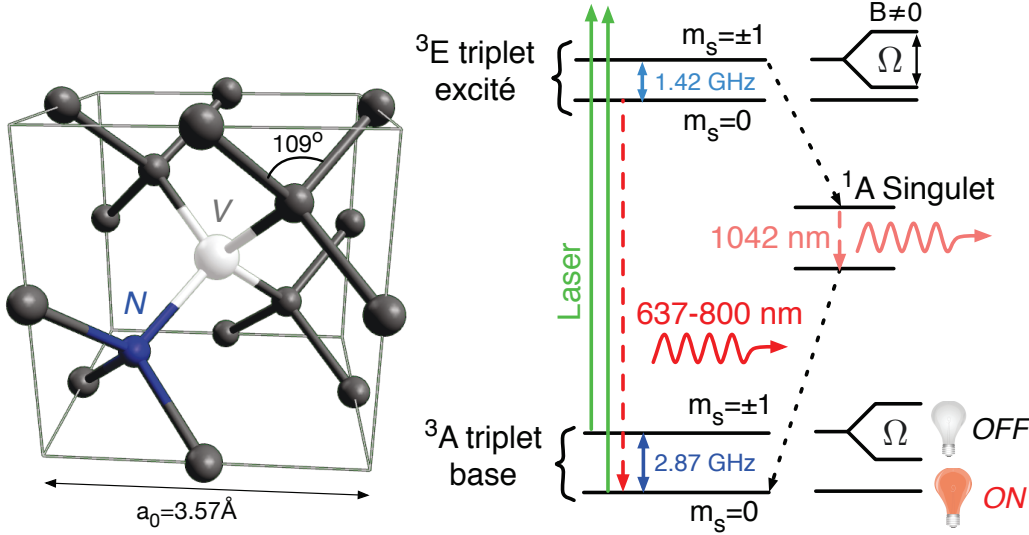
# Aspects théoriques

Pour la magnéto-métrie vectorielle à base de centres NV, l'évolution des niveaux d'énergie du spin en champ magnétique ainsi que les mécanismes de décohérence doivent être abordés. Le contrôle cohérent est essentiel afin d'utiliser les oscillations de Rabi pour identifier les axes des centres NV mesurés dans un spectre de résonance. Dans ce cadre, l'interaction hyperfine est quantifiée puisqu'elle joue un rôle primordial dans la dynamique de spin. La probabilité de transition entre les niveaux de spin sera fortement affectée par un champ hors de l'axe des centres NV, affectant la sensibilité en champ.

### 1.1 Structure énergétique

---

Le centre NV dans le diamant est un défaut atomique constitué d'un atome d'azote adjacent à une lacune dans la structure carbonée du diamant. Il peut être formé selon un des quatre axes d'un tétragone aligné selon [111] (voir figure 1.1). Six électrons forment les états de spin du centre NV ; un de l'azote, quatre des liaisons libres et un provenant de défauts dans la structure du diamant. Des calculs de fonctionnelle de densité (DFT) ont démontré que quatre électrons s'appartiennent [79]. Les deux électrons restant se localisent près de la lacune, pour former un complexe de géométrie  $C_{3v}$  possédant une charge effective négative. Dans le cas où un électron ne peut être capturé ailleurs dans la structure, le centre coloré est présent sous

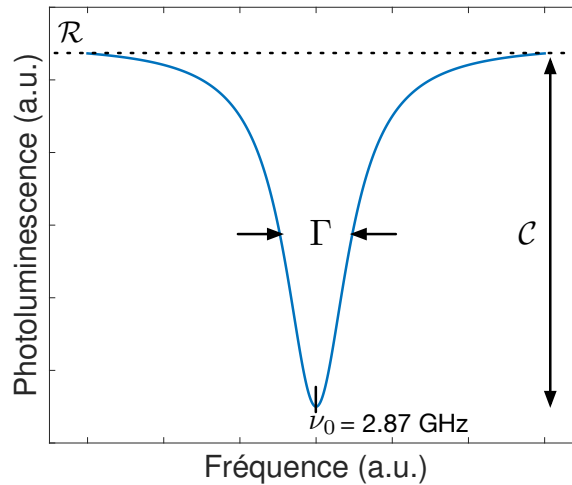


**FIGURE 1.1** Structure cristalline du diamant contenant un centre azote-lacune et niveaux d'énergie de l'état triplet. Le centre NV est orienté aléatoirement selon un des axes d'un tétraèdre, d'arêtes selon [111]. Via l'effet Zeeman, la dégénérescence entre les états  $m_s = \pm 1$  est levée par la quantité  $\Omega$ . L'état triplet est manipulé par excitation micro-ondes à 2.87 GHz et lu par photoluminescence dépendante de l'état de spin.

sa forme neutre qui ne possède pas les relations spin-lumière si intéressantes des centres NV [80]. Dans sa forme négative, les deux électrons du centre NV forment un état triplet, d'états propres  $m_s = 0$  et  $m_s = \pm 1$  séparés en fréquence par 2.87 GHz, dû à l'interaction dipolaire donnée par [19] :

$$H_d = \frac{\mu_0 \mu_b^2 g^2}{4\pi r^3} \left[ \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{S}_1 \cdot \hat{r})(\vec{S}_2 \cdot \hat{r}) \right] \quad (1.1)$$

où  $g$  est le facteur de Landé de l'électron,  $\mu_b$  le magneton de Bohr,  $\vec{S}_1, \vec{S}_2$  le spin des deux électrons et  $\hat{r}$  le vecteur unitaire reliant les deux électrons. La forme excitée du triplet est accessible optiquement par une excitation d'énergie supérieure à 1.95 eV. Suite à cette excitation préservant l'état de spin, la relaxation s'effectue par l'émission d'un photon assistée de phonon(s) dans la bande 637-800 nm, pour le cas où l'état initial est  $m_s = 0$ , et par couplage préférentiel ( $\approx 80\%$ ) [81, 82] dans le cas où l'état initial est  $m_s = \pm 1$  (voir figure 1.1). Ce dernier processus de désexcitation non-radiative s'effectue sur une échelle de temps d'environ 300 ns [82], menant directement à l'état final  $m_s = 0$ . Dans ce cas, un photon est émis à 1042 nm, mais



**FIGURE 1.2** Paramètres d’une raie de résonance détectée optiquement.  $\mathcal{R}$  est le taux de photons détectés,  $\mathcal{C}$  le contraste et  $\Gamma$  la largeur à mi-hauteur de la raie de résonance.

ne sera pas considéré puisqu’il est hors de la plage d’intégration du spectre de photoluminescence, soit 637-800 nm. Ainsi, par une illumination laser, l’état d’un centre coloré peut être initialisé et mesuré par l’intensité lumineuse recueillie. À noter que cette mesure est destructive, puisque l’état du centre coloré est nécessairement réinitialisé à  $m_s = 0$ . Conséquemment, le contraste maximal entre les états de spin est obtenu pour un temps d’intégration de l’ordre du temps de désexcitation (voir section 3.11). Pour l’état excité triplet, la séparation à champ nul entre les états de spin est de 1.42 GHz. En champ magnétique, les états de spin  $m_s = 0, -1$  se mélangent à 50 mT (100 mT) pour l’état excité (de base), limitant la visibilité des raies de résonance de spin [83].

## 1.2 Contrôle d’un qubit en champ magnétique

---

L’état de spin des centres NV est contrôlé par micro-ondes résonants à l’énergie de l’état triplet. En champ nul, le balayage de la fréquence micro-ondes provoque une diminution de l’intensité lumineuse lorsque celle-ci se situe autour de la fréquence de résonance de 2.87 GHz (figure 1.2). Le contrôle cohérent entre les états de spins du centre NV est réalisé en fixant la fréquence au centre de la raie et en variant la durée d’excitation.

### 1.2.1 Hamiltonien en champ

La dépendance en champ magnétique des niveaux d'énergie de l'état triplet est résumée par l'Hamiltonien :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s/h = D(S_z^2 - 2/3) &+ g\mu_b \vec{B} \cdot \vec{S} \\ &+ \epsilon_z E_z (S_z^2 - 2/3) + \epsilon_{xy} [E_x (S_x S_y + S_x S_y) + E_y (S_x^2 - S_y^2)] \end{aligned} \quad (1.2)$$

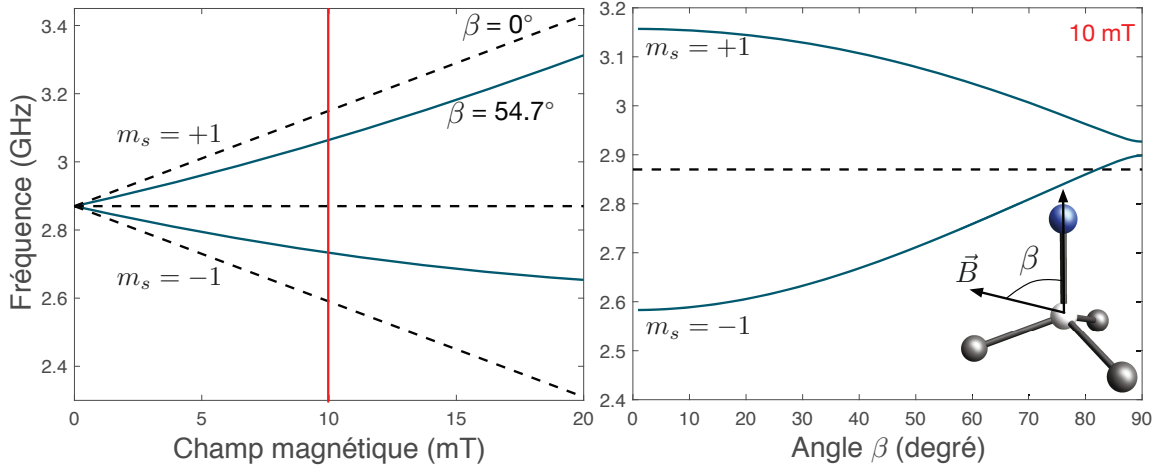
où  $D = 2.87$  GHz est l'écart entre les niveaux à champ nul donné par l'Hamiltonien 1.1,  $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$  est le champ électrique (en V/m),  $\vec{B} = (B_x, B_y, B_z)$  est le champ magnétique,  $\epsilon_z, \epsilon_{xy}$  sont les coefficients de couplage au champ électrique tel que définis au tableau 1,  $g$  est le facteur gyromagnétique égal à 2 et  $\mu_b$  le magnéton de Bohr. Les matrices de spin un,  $S_x, S_y, S_z$ , sont exprimées selon :

$$S_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

et  $\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$ . Le terme Zeeman contient le produit scalaire  $\vec{B} \cdot \vec{S}$ , de sorte que seule la composante parallèle à l'axe NV affectera la séparation des niveaux. La dépendance de l'effet Zeeman pour un champ selon l'axe NV (choisi selon l'axe z) et perpendiculaire à l'axe [100] d'un cristal de diamant (soit à  $54.7^\circ$  de l'axe NV) sont illustrés à la figure 1.3a. On remarque une légère déviation du comportement linéaire pour le champ magnétique à  $54.7^\circ$ . Le comportement de la fréquence en fonction de l'angle pour un champ magnétique de 10 mT est reproduit à la figure 1.3b. En mesurant l'amplitude du champ magnétique selon trois orientations NV, le vecteur de champ magnétique peut être reconstruit, comme présenté à la section 1.4.3 et au chapitre 4.

### 1.2.2 Oscillations de Rabi

La dégénérescence des niveaux  $m_s = \pm 1$  est levée en champ magnétique, via l'effet Zeeman, se traduisant par une séparation de la raie de résonance unique en deux raies distinctes. Le système à deux niveaux formé par les états  $m_s = 0, -1$  (ou



**FIGURE 1.3** Gauche : fréquences des mêmes états en fonction de l'amplitude du champ magnétique en pointillé (bleu) pour un champ aligné (à  $54.7^\circ$ ) avec l'axe NV. Droite : fréquence en fonction de l'angle du champ pour  $|\vec{B}| = 10$  mT. L'angle nul correspond à un champ selon l'axe de quantification du centre NV. Ligne pointillée : énergie du centre NV pour un champ magnétique externe nul.

alternativement  $m_s = 0, +1$ ) d'énergie  $E_0, E_{-1}$  est défini par l'Hamiltonien [84] :

$$H_0 = E_0|0\rangle\langle 0| + E_{-1}| - 1\rangle\langle - 1| \quad (1.4)$$

L'état de spin peut être manipulé de façon cohérente par l'application de micro-ondes résonants, à une énergie égale à  $E_{-1} - E_0$ . Cette perturbation dépendante du temps, selon le potentiel  $V(t)$  :

$$V(t) = \gamma \cos(\omega t) S_x \approx \gamma (e^{i\omega t} |0\rangle\langle -1| + e^{-i\omega t} | - 1\rangle\langle 0|) \quad (1.5)$$

ou  $V(t) = \gamma \sin(\omega t) S_y \approx \gamma (e^{i\omega t} |0\rangle\langle -1| - e^{-i\omega t} | - 1\rangle\langle 0|)$

où l'approximation séculaire a été utilisée et  $\gamma$  est l'amplitude (en eV) des micro-ondes. Remarquons que seulement une perturbation dépendante du temps selon les directions associées aux matrices de Pauli  $S_x$  ou  $S_y$  peut provoquer la transition entre les deux états de spin. Pour un état initial  $|0\rangle$  à  $t = 0$ , la probabilité  $|c_{-1}(t)|^2$  de

trouver l'état  $m_s = -1$  est donnée par la formule de Rabi :

$$|c_{-1}(t)|^2 = \frac{\gamma^2/\hbar^2}{\gamma^2/\hbar^2 + (\omega - \omega_{0,-1})^2/4} \sin^2 \left( \left[ \gamma^2/\hbar^2 + \frac{(\omega - \omega_{0,-1})^2}{4} \right]^{1/2} t \right) \quad (1.6)$$

Le potentiel est résonant à la différence de fréquence entre les deux niveaux  $\omega_{0,-1} = \frac{(E_{-1} - E_0)}{\hbar}$ . Ainsi, l'occupation de l'état  $m_s = -1$ , oscille à la fréquence de Rabi  $\Omega_R$  avec une amplitude d'oscillation  $\mathcal{A}$  :

$$\Omega_R = \sqrt{\gamma^2/\hbar^2 + \frac{(\omega - \omega_{0,-1})^2}{4}} \quad \mathcal{A} = \frac{\gamma^2/\hbar^2}{\gamma^2/\hbar^2 + (\omega - \omega_{0,-1})^2/4} \quad (1.7)$$

Expérimentalement, c'est l'occupation de l'état  $m_s = 0$ ,  $|c_0(t)|^2 = p_0(t)$  qui est mesurée, soit

$$p_0(t) = 1 - |c_{-1}(t)|^2 = 1 - \frac{\mathcal{A}}{2}(1 - \cos(2\Omega_R t)) \quad (1.8)$$

À la fréquence de résonance, soit pour  $\omega = \omega_{0,-1}$ , la probabilité se simplifie à l'expression :

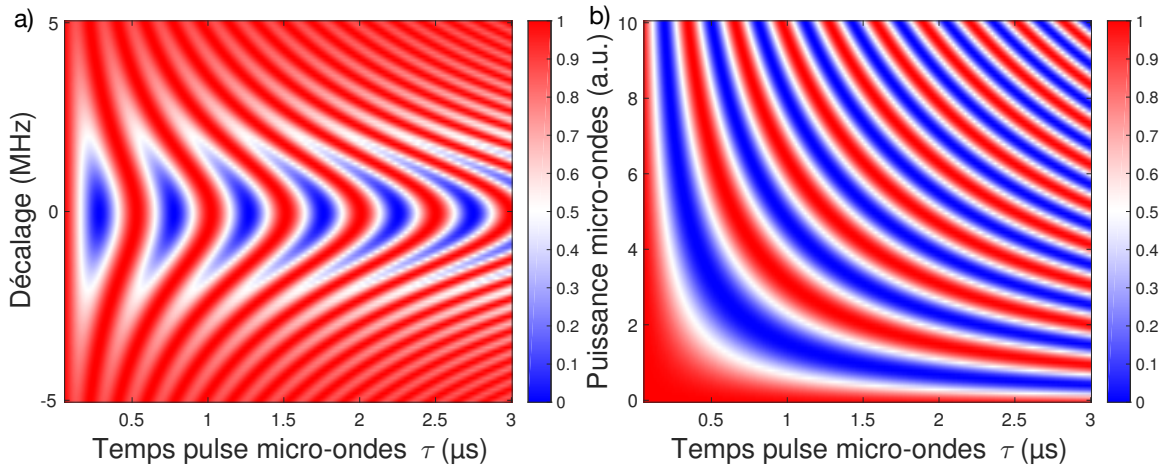
$$(p_0(t))_{\omega=\omega_{0,-1}} = \cos^2(\Omega_R t) \quad (1.9)$$

Les graphiques théoriques de la figure 1.4 montrent que la fréquence de Rabi augmente de façon quadratique avec le désaccord de fréquence. À la fréquence de résonance,  $\Omega_R$  est proportionnel à la racine carrée de la puissance micro-ondes appliquée (ou à l'amplitude du champ micro-ondes). Ce comportement sera mis en évidence à la figure 3.10. L'amplitude des oscillations diminue également lorsque le décalage en fréquence augmente.

### 1.2.3 États et énergies propres

Lorsque le champ magnétique n'est pas appliqué selon l'axe de quantification, les états propres de l'Hamiltonien ne sont plus  $m_s = 0, -1, 1$ , mais plutôt une combinaison linéaire de ces derniers. En particulier, pour un champ magnétique perpendiculaire à l'axe les états propres de l'Hamiltonien (éq. 1.2) sont :

$$|0\rangle, \quad |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle), \quad |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle) \quad (1.10)$$



**FIGURE 1.4** Diagramme de probabilité d'occupation de l'état  $m_s = 0$  en fonction a) du décalage en fréquence (par rapport à la fréquence de résonance), formant des chevrons de Rabi et b) de la puissance micro-ondes pour une excitation micro-ondes résonante à  $\omega = \omega_{0,-1}$ .

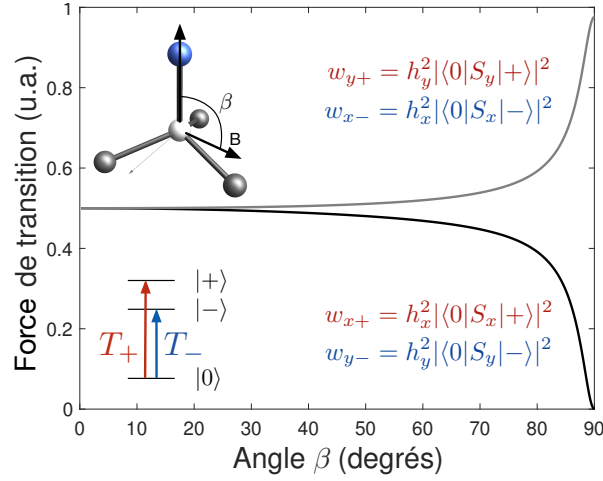
équivalent à un changement de base vers  $|0\rangle, |+\rangle, |-\rangle$ . En diagonalisant l'Hamiltonien de l'équation 1.2 avec  $\epsilon = 0$  pour un champ arbitraire, on trouve plutôt les vecteurs propres pouvant s'écrire sous la forme compacte suivante :

$$\begin{aligned}
 |\psi\rangle = \frac{1}{\xi} & \left[ \frac{\Omega e^{-i\phi} \sin(\beta) (3\Omega \cos(\beta) - 3\lambda_i + 1)}{3\sqrt{2}} |0\rangle \right. \\
 & + \frac{1}{2} \left( \Omega^2 e^{-2i\phi} \sin^2(\beta) \right) |1\rangle \\
 & \left. + \frac{1}{9} \left( (3\lambda_i + 2)(-3\Omega \cos(\beta) + 3\lambda_i - 1) - \frac{1}{2} \Omega^2 \sin^2(\beta) \right) | -1\rangle \right] \quad (1.11)
 \end{aligned}$$

où  $\xi$  est une constante de normalisation,  $\Omega$  est le champ magnétique,  $\lambda_i$  sont les valeurs propres,  $\beta$  l'angle polaire et  $\phi$  l'angle azimutal entre le champ et l'axe NV. L'équation 1.11 permet de calculer les forces d'oscillateur entre les états propres en fonction de l'orientation du champ magnétique.

#### 1.2.4 Force de transition

Pour expliquer le comportement de la fréquence de Rabi en fonction de l'angle du champ magnétique, l'interaction d'une excitation micro-ondes résonante, selon



**FIGURE 1.5** Force de transition en fonction de l'angle entre le champ magnétique et l'axe du centre coloré.  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  sont les états propres pour un champ perpendiculaire à l'axe NV. Les forces de transition sont calculées par l'équation 1.14 avec  $V(t)$  appliqué uniquement en  $x$  ou  $y$ , soit  $h_x = 1$  ou  $h_y = 1$ .

$x, y, z$ , avec le système à deux niveaux constitué par  $m_s = 0$  et  $m_s = \pm$  est détaillée. Pour une excitation selon  $S_x, S_y, S_z$ , la force de transition en fonction de l'état initial (final)  $\psi_i$  ( $\psi_f$ ) est exprimé par [84] :

$$w_{i \rightarrow f} = |\langle \psi_i | V_I | \psi_f \rangle|^2 \quad (1.12)$$

respectant la règle de somme de Thomas-Reiche-Kuhn

$$\sum_f w_{i \rightarrow f} = 1 \quad (1.13)$$

où  $V_I$  est le potentiel oscillant de l'équation 1.5 dans la représentation d'interaction. Ainsi, la force de transition pour une excitation résonante, selon  $S_x, S_y, S_z$ , est :

$$w_x = h_x^2 |\langle \psi_i | S_x | \psi_f \rangle|^2 \quad w_y = h_y^2 |\langle \psi_i | S_y | \psi_f \rangle|^2 \quad w_z = h_z^2 |\langle \psi_i | S_z | \psi_f \rangle|^2 \quad (1.14)$$

où les vecteurs propres sont exprimés par l'équation 1.11 et  $\gamma$  est substitué par  $h_{x,y,z}$ , l'amplitude micro-ondes en  $x, y, z$ . La condition  $\sqrt{h_x^2 + h_y^2 + h_z^2} = 1$  est imposée afin de respecter la relation 1.13. Ainsi, la condition de normalisation implique que l'amplitude du potentiel n'a pas d'effet sur la force de transition.



Par simplicité, les vecteurs propres en fonction de l'angle du champ magnétique sont libellés par  $|0\rangle, |+\rangle, |-\rangle$ . Ainsi, les forces de transition  $w_+; w_-$  correspondent aux transitions définies à la figure 1.5 :  $T_+$  (de  $|\psi_i\rangle = |0\rangle$  à  $|\psi_f\rangle = |+\rangle$ );  $T_-$  (de  $|\psi_i\rangle = |0\rangle$  à  $|\psi_f\rangle = |-\rangle$ ). Pour un champ micro-ondes d'orientation arbitraire, la force de transition totale est une combinaison linéaire des forces de transition [85], soit  $w_{i \rightarrow f} = w_x + w_y + w_z$ . La fréquence Rabi étant donnée par :

$$\Omega = \langle \psi_i | V_I | \psi_f \rangle \quad (1.15)$$

la racine carrée de la force de transition est proportionnelle à la fréquence Rabi, soit  $\Omega_{+,-} \propto \sqrt{w_{+,-}}$ .

Comme démontré à la figure 1.5, les forces de transition  $w_x$  et  $w_y$  sont symétriques en fonction de l'angle pour les transitions  $T_+$  et  $T_-$ . La force de transition totale est unitaire  $w_+ = w_{x+} + w_{y+} = w_{y-} + w_{x-} = w_- = 1$  et la moyenne des composantes  $w_{x+}, w_{y+}$  (ou  $w_{x-}, w_{y-}$ ) est de 0.5 à faibles angles. On remarque que la contribution de  $w_z$  à la force de transition totale est presque nulle, puisque la somme  $w_{x\pm} + w_{y\pm} \approx 1$ . En fait, la symétrie de  $S_z$  permet uniquement d'exciter la transition  $T_{\pm}$  (de  $|\psi_i\rangle = |-\rangle$  à  $|\psi_f\rangle = |+\rangle$ ), qui n'est pas mesurée expérimentalement puisqu'elle est à plus basse fréquence ( $E_{Zeemann} \ll D$ ).  $w_z$  n'apporte qu'une correction importante pour un angle approchant 90 degrés, où le mixage des états permet une force de transition non nul pour  $S_z$ . Ainsi, uniquement  $w_x$  et  $w_y$  peuvent être considérés dans la force de transition totale. Cette approximation sera détaillée à la section 4.4.6.

L'amplitude des composantes micro-ondes  $h_{x,y}$  joue un rôle critique dans les fréquences de Rabi obtenues. Ainsi, si  $h_x = h_y$ , la force de transition  $w_+ = w_-$ . Par contre, lorsque  $h_x \neq h_y$ ,  $w_+ \neq w_-$  dû aux préfacteurs  $h_x, h_y$ . Conséquemment, il est attendu que le ratio de fréquences de Rabi  $\Omega_+/\Omega_-$  diverge de 1 pour un angle de champ magnétique s'approchant de  $\pi/2$ .

Cette propriété sera à l'origine du décalage de fréquence de Rabi pour les états  $m_s = 1$  et  $m_s = -1$  d'une même orientation NV, dans le cas d'une excitation micro-

ondes en configuration presque perpendiculaire à l'axe NV. Un champ micro-ondes à composants distincts  $h_x \neq h_y \neq h_z$  permettra également au chapitre 4 d'identifier les orientations cristallines de centres colorés dans un spectre de raies de résonance simplement à partir de la fréquence de Rabi.

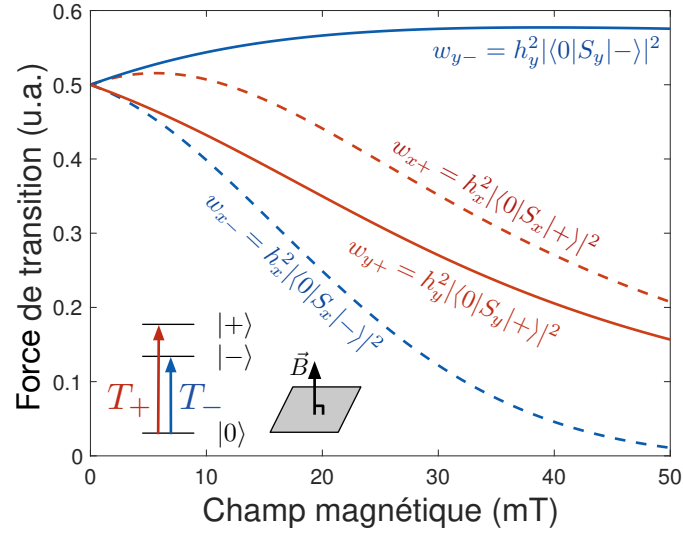
### 1.2.5 Contraste des raies de résonance

Un champ magnétique statique appliqué à angle par rapport à l'axe NV, a pour effet de mélanger les états propres, comme démontré à l'équation 1.11. Conséquemment, la visibilité des raies de résonance est diminuée puisque lors de l'excitation micro-ondes l'état initial n'est plus l'état  $|0\rangle$  qui assure un maximum de luminescence. En fixant l'angle du champ statique et en variant son amplitude, les forces de transition pour chacune des composantes micro-ondes sont calculées à la figure 1.6. Les forces de transition  $w_{x+}$ ,  $w_{y+}$  diminuent en fonction du champ statique. Ceci se traduit par une visibilité diminuée de la raie de résonance de  $|0\rangle$  vers  $|+\rangle$ . La probabilité  $w_{x-}$  diminue aussi avec l'amplitude du champ statique, tandis que  $w_{y-}$  augmente. Ainsi, si le champ micro-ondes est orienté selon y, le renversement de spin via  $S_y$  se traduit par une visibilité plus grande des raies de résonance lorsque le champ statique augmente. Cet effet peut être observé dans la publication [86] et à la section 3.3.2.

## 1.3 Réduction de visibilité des oscillations de Rabi

---

Dans la matrice de diamant, le centre NV est soumis aux fluctuations du bain de spin nucléaires ( $^{14}\text{N}$ ,  $S = 1$  ;  $^{13}\text{C}$ ,  $S = 1/2$ ). Ces fluctuations de spin causent une variation du champ magnétique appliqué sur le spin du centre NV. Comme ces variations sont lentes et aléatoires, nous verrons expérimentalement à la section 4.3 que leur effet est bien approximé par un champ magnétique effectif de distribution gaussienne. Ce champ modifie la fréquence de résonance des centres NV : à fréquence d'excitation fixe, la fréquence de Rabi mesurée est modifiée selon l'équation 1.7. Expérimentalement, la probabilité  $p_0(t)$  de se retrouver dans l'état  $m_s = 0$  (équation 1.9) est moyennée sur des centaines d'expériences. Ainsi, les fluctuations



**FIGURE 1.6** Force de transition en fonction du champ magnétique pour un champ à  $54.7^\circ$  de l'axe NV. Le champ micro-ondes est appliqué uniquement en x ou y, soit pour  $h_x = 1$  ou  $h_y = 1$

de fréquence de Rabi provoquent une perte de visibilité des oscillations de Rabi, associée à la décohérence.

Pour inclure la variation du champ, l'interaction hyperfine est incluse à l'Hamiltonien du centre NV sous excitation micro-ondes  $V(t)$  :

$$H_{tot} = H_S + H_{HF} + V(t) \quad (1.16)$$

où l'Hamiltonien hyperfin entre le spin électronique  $S$  et le spin nucléaire  $I$  du  $^{14}\text{N}$  au site du centre NV est [87] :

$$H_{HF}/h = A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) - P \left[ (I_z)^2 - \frac{1}{3} I^2 \right] \quad (1.17)$$

et les constantes hyperfines dipolaires (quadrupolaires) sont  $A_{\parallel} = 2.3$  MHz,  $A_{\perp} = 2.1$  MHz ( $P = -5.1$  MHz). Par simplicité, seul le spin nucléaire de l'azote 14, présent à chaque site NV sera considéré puisqu'il possède l'interaction hyperfine la plus forte. À champ magnétique et électrique nul ( $|\vec{B}| = 0$  et  $\epsilon = 0$ ), l'Hamiltonien total est simplifié en passant vers la représentation d'interaction. Dans cette représentation, les termes  $S_x$  et  $S_y$  sont dépendants du temps, oscillant à la fréquence  $\omega$  de  $V(t)$ , soit la fréquence de Larmor du centre NV,  $D = 2.87$  GHz. En passant dans ce référentiel

tournant en  $S_z$ , le terme en  $A_\perp$  se moyenne à zéro au premier ordre, puisque  $D \gg A_\perp$ . Ainsi, le spin nucléaire ne peut provoquer directement l'inversion de spin du centre NV  $S^0$ , dû à l'absence de terme en  $S_x, S_y$ . Le spin nucléaire étant statique, le terme quadrupolaire  $P$  de l'équation 1.3 est une constante qui n'affecte pas la dynamique du spin électronique et est négligée. Ainsi, à champ nul l'Hamiltonien obtenu est [88, 89] :

$$H_{tot}/h = A_\parallel S_z I_z + \mu_b H_R / h S_x \quad (1.18)$$

$$= B_z^{nuc} S_z + \gamma S_x \quad (1.19)$$

où  $B_z^{nuc}$  est un champ statique aléatoire donné par une distribution gaussienne  $P(x)$  de moyenne  $x = A_\parallel I_z$ , de variance  $b$  et  $\gamma = \mu_b H_R / h$ ,  $H_R$  l'amplitude (en T) du champ oscillant. On remarque que l'expression obtenue est équivalente à  $H_0 + V(t)$  (éq. 1.4, 1.5). Ainsi, l'évolution temporelle est donnée par l'équation 1.8 :

$$p_0(t) = 1 - |c_{-1}(t)|^2 = 1 - \mathcal{A}_{B_z^{nuc}} \sin^2(\Omega_{R, B_z^{nuc}} t) \quad (1.20)$$

où le champ magnétique additionnel  $B_z^{nuc}$  causé par les spins nucléaires provoque un décalage  $x$  en fréquence et modifie l'amplitude des oscillations de Rabi selon :

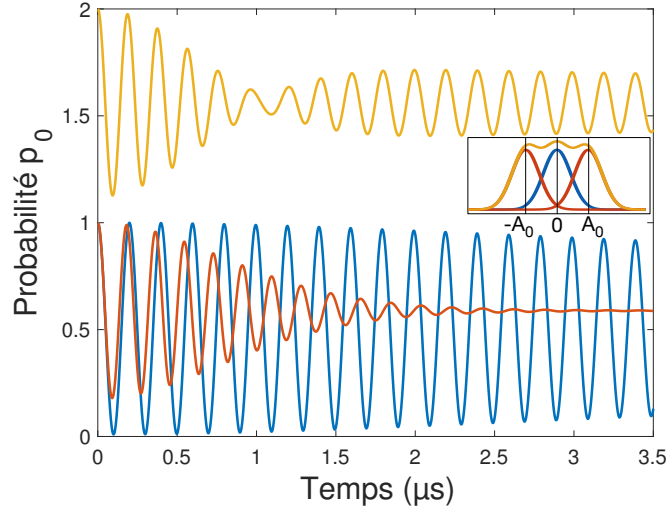
$$\Omega_{R, B_z^{nuc}} = \sqrt{\gamma^2 / \hbar^2 + \frac{(2\pi x + \omega - \omega_{0,-1})^2}{4}} \quad (1.21)$$

$$\mathcal{A}_{B_z^{nuc}} = \frac{\gamma^2 / \hbar^2}{\gamma^2 / \hbar^2 + (2\pi x + \omega - \omega_{0,-1})^2 / 4} \quad (1.22)$$

Puisque le spin nucléaire possède un spin  $I = 1$ , les trois projections du spin sur l'axe  $z$  résultent en trois distributions de  $B_z$  possibles : une centrée à 0 pour  $m_I = 0$  et deux centrées en  $\pm A_\parallel$  pour  $m_I = \pm 1$ . Ainsi l'expression  $p_0(t)$  doit être moyennée sur la distribution :

$$P(x) = (1/3)(P_+(x) + P_-(x) + P_0(x)) \quad (1.23)$$

où  $P_+(x), P_-(x), P_0(x)$  sont les distributions gaussiennes centrées en  $x = A_\parallel, -A_\parallel, 0$ , d'écart type  $\sigma = b$ . L'effet du bain est pris en compte en intégrant numériquement l'équation 1.20 sur  $P(x)$ . Pour obtenir une intuition de l'effet des différents états



**FIGURE 1.7** Probabilités de transition moyennées numériquement sur les distributions de champ magnétique induites par le spin nucléaire, pour  $\gamma/\hbar = 5$  MHz,  $b = 0.5$  MHz,  $A_{\parallel} = 2.3$  MHz. Bas : moyenne sur  $m_I = 0$  (en bleu) et  $m_I = \pm 1$  (en rouge). Haut : moyenne sur la distribution totale  $(P_+ + P_- + P_0)/3$  (décalé de 1 vers le haut, en jaune). L'effet du déphasage entre  $m_I = 0, \pm 1$  émerge lorsque les probabilités sont moyennées sur la distribution totale, avec une décroissance initiale gaussienne (finale quadratique) dû aux états  $m_I = \pm 1$  ( $m_I = 0$ ).

de spin du bain, les contributions sont intégrées individuellement à résonance ( $\omega - \omega_{0,-1} = 0$ ) :

$$\langle p_0(t) \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} p_0(t) P_0(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} p_0(t) \frac{1}{\sqrt{2\pi}b} e^{-\frac{x^2}{2b^2}} dx \quad (1.24)$$

$$\langle p_0(t) \rangle_{\pm} = \int_{-\infty}^{\infty} p_0(t) P_{\pm}(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} p_0(t) \frac{1}{\sqrt{2\pi}b} e^{-\frac{(x \mp A_{\parallel})^2}{2b^2}} dx \quad (1.25)$$

Pour l'état  $m_I = 0$ , la moyenne prend la forme

$$\langle p_0(t) \rangle_0 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[ 1 + 4 \frac{b^4 t^2}{\gamma^2 / \hbar^2} \right]^{-1/4} \cos(2\gamma / \hbar^2 t + \phi) \quad (1.26)$$

où  $\phi = (1/2) \arctan(2b^2 t / (\gamma / \hbar))$ . Pour les états  $m_I = \pm 1$ , la moyenne prend la forme

$$\langle p_0(t) \rangle_{\pm} = \frac{1}{2} + (1 + \zeta^2)^{-1/4} e^{-(1/2)v^2 \zeta^2 / (1 + \zeta^2)} \cos(2\gamma t + \Phi) \quad (1.27)$$

où  $\Phi = v^2 \zeta + \phi - (1/2)v^2 \zeta^3 / (1 + \zeta^2)$ ,  $\zeta = 2b^2 t / (\gamma / \hbar)$ ,  $v = A_{\parallel} / b$ .

L'effet du bain dépend de l'état de spin considéré, passant d'une décroissance quadratique pour  $m_I = 0$  à une décroissance de type gaussien pour  $m_I = \pm 1$ . Une différence de phase entre  $m_I = \pm 1$  et  $m_I = 0$  émerge également, puisque  $\Phi \neq \phi$ . L'effet du moyennage sur les oscillations de Rabi en fonction de l'état de spin nucléaire est présenté à la figure 1.7. En moyennant tous les états de spin, les probabilités peuvent se canceler à des temps bien précis qui dépendent du rapport entre la fréquence de Rabi  $\gamma/\hbar$  et la largeur de distribution  $b$  du bain. Cet effet sera mis en évidence dans les chevrons de Rabi présentés à la section 4.3.

## 1.4 Sensibilité en champ magnétique

---

La mesure de champ magnétique à base de centres NV repose sur la mesure des spectres de raie de résonance. En général, l'intensité  $I(\nu)$  de ces raies peut être modélisée selon :

$$I(\nu) = \mathcal{R} \left[ 1 - \mathcal{C} \mathcal{L} \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Gamma} \right) \right] \quad (1.28)$$

où  $\mathcal{R}$  est le taux de photons détectés,  $\mathcal{C}$  est le contraste,  $\mathcal{L}$  la fonction Lorentzienne de largeur à mi-hauteur  $\Gamma$ , centrée en  $\nu_0$  (paramètres résumés à la figure 1.2). Pour mesurer un champ, la fréquence  $\nu$  est fixée. Ainsi, une variation du champ magnétique externe déplace cette raie par l'effet Zeeman, provoquant une variation d'intensité. La mesure de la photoluminescence est soumise au bruit de grenaille des photons recueillis pendant l'intervalle de mesure  $\Delta t$ . L'intensité recueillie varie selon la déviation standard  $\sigma_g = \sqrt{I(B)\Delta t}$  où  $I(B)$  est l'intensité à une certaine fréquence. Ainsi, le signal  $S(B)$  mesuré est :

$$S(B) = I(B)\Delta t \pm \sqrt{I(B)\Delta t} \quad (1.29)$$

et une variation de champ se traduit par une variation de signal :

$$\delta S(B) = \left( \frac{\delta S}{\delta B} \right) \delta B = \left( \frac{\delta I}{\delta B} \right) \delta B \Delta t \quad (1.30)$$

Le signal sur bruit d'une telle variation est donné par :

$$SNR = \frac{\delta S(B)}{\sqrt{I(B)\Delta t}} = \frac{\delta I\sqrt{\Delta t}}{\sqrt{I(B)}} \quad (1.31)$$

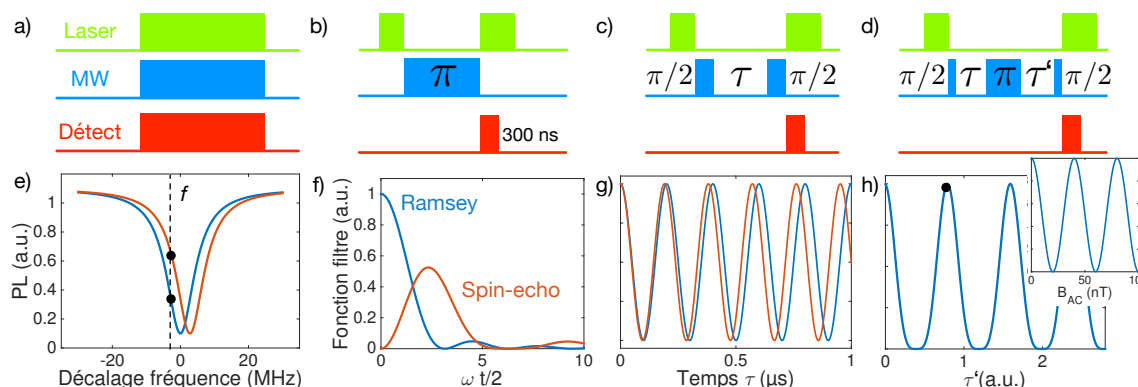
permettant de définir la sensibilité correspondant au seuil de détection minimum pour lequel le signal mesuré est équivalent au bruit. Pour un faible contraste (soit  $\mathcal{R} > \mathcal{C}$ ), la sensibilité d'une mesure d'intensité en fonction du champ magnétique minimal détectable est [90] :

$$\eta_B(T/\sqrt{\text{Hz}}) \approx \left( \frac{h}{g\mu_B} \frac{\sqrt{\mathcal{R}}}{\left| \frac{\delta I}{\delta \nu_0} \right|_{\max}} \right) = \mathcal{P}_L \frac{h}{g\mu_B} \frac{\Gamma}{\mathcal{C}\sqrt{\mathcal{R}}} \quad (1.32)$$

où  $\mathcal{P}_L = 4/(3\sqrt{3}) \approx 0.77$  est propre à la forme Lorentzienne et  $\left| \frac{\delta I}{\delta \nu_0} \right|_{\max}$  est la pente maximale de la raie de résonance. Ainsi, le champ minimum détectable dépend du taux de comptage de photons  $\mathcal{R}$ , du contraste  $\mathcal{C}$  et de la largeur de la raie  $\Gamma$ . Comme cette largeur est directement reliée au temps de cohérence, le contrôle de l'environnement des centres colorés est primordial pour une magnétométrie de haute sensibilité. Pour un centre NV unique dans un diamant cru par CVD et une excitation micro-ondes/laser en continu, loin du point de saturation optique et de saturation de la fréquence de Rabi, une sensibilité d'environ  $1 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$  est typiquement obtenue pour  $\mathcal{C} = 15\%$ ,  $\mathcal{R} = 2.5 \times 10^5$  comptes/s et  $\Gamma = 10$  MHz [63, 90]. Cette sensibilité peut être augmentée par un facteur  $\sqrt{\mathcal{N}}$  en utilisant un ensemble de  $\mathcal{N}$  centres NV présentant tous la même fréquence de résonance de spin, réduisant le bruit de la projection lors de la mesure [91]. Afin d'atteindre un seuil de sensibilité de champ magnétique plus bas, des techniques pulsées, utilisées notamment en résonance magnétique nucléaire peuvent être utilisées [63, 64, 92].

#### 1.4.1 Séquences de pulses

Dépendamment du type de champ magnétique à mesurer (DC ou AC) et de la sensibilité nécessaire, différentes séquences de pulse peuvent être utilisées. La façon la plus simple est la mesure en continu de la photoluminescence émise en appliquant des micro-ondes et un laser en continu (figure 1.8a), dans une expérience



**FIGURE 1.8** Différentes techniques de détection d'un champ magnétique. a) Excitation en continu. b) Excitation micro-ondes pulsée entre deux pulses laser ( $\approx 1\mu s$ ) pour initialiser et lire l'état. c) Séquence Ramsey. d) Séquence de spin écho. e) Pour les techniques (a,b), le champ magnétique est inféré à fréquence fixe. f) Fréquence de champ magnétique AC pouvant être mesuré par la séquence Ramsey et spin-echo. g) Signal mesuré pour deux champs magnétiques différents pour une séquence Ramsey. h) En fixant le temps à un écho, l'amplitude du champ AC est déduite.

de résonance de spin. En se fixant à la fréquence où la pente est maximale, la raie de résonance se déplacera suite à une petite variation d'un champ DC, provoquant une variation de l'intensité (figure 1.8e). La sensibilité de cette technique est augmentée d'un ordre de grandeur en utilisant une séquence de pulse (figure 1.8b). En appliquant un pulse micro-ondes de temps équivalent à un pulse  $\pi$  pour la transition  $m_s = 0$  à  $m_s = \pm 1$ , le contraste de la raie est maximisé (multiplié par 2) puisque l'état n'est plus  $|\psi\rangle = (|0\rangle + |\pm 1\rangle) / \sqrt{2}$  en moyenne. De plus, l'élargissement inhomogène est évité puisque la puissance micro-ondes est minimisée et l'évolution de l'état ne s'effectue pas sous forte excitation laser [90]. Alternativement, une mesure d'interférométrie Ramsey, constituée de pulses  $\pi/2 - \tau - \pi/2$  (figure 1.8c), donne directement la fréquence de Larmor (donc le champ magnétique, voir figure 1.8g).

Dans le cadre de cette thèse seulement des champs magnétiques DC sont mesurés, mais pour un champ AC il est à noter que la stratégie de mesure doit être modifiée puisque le champ moyen est nul. Ainsi, pour une excitation en continu ou pulsé, les raies de résonance ne sont pas déplacées. Cependant, en insérant un pulse  $\pi$  dans la séquence Ramsey pour obtenir une séquence écho, de pulses



$\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \pi/2$  (figure 1.8d), le bruit magnétique à basse fréquence causé par un bain est filtré (figure 1.8f), pour ne mettre en évidence que le champ AC à mesurer aux temps correspondant à la fréquence du champ (figure 1.8h). En effet, en variant  $\tau'$ , des échos de spin surviennent à la fréquence du champ oscillant, soit lorsque la phase accumulée dans le plan de la sphère de Bloch est compensée. En fixant le temps sur un de ces échos, les petites variations d'amplitude du champ AC peuvent être mesurées (figure 1.8h). Cette technique a toutefois ses limites puisque la fréquence maximale mesurable dépendra du temps de cohérence  $T_2$ . Pour obtenir un meilleur  $T_2$ , la séquence CPMG (qui consiste en la répétition  $n$  fois du pulse  $\pi$  du spin echo) permet un meilleur filtrage du bruit du bain de spins [68]. Ainsi,  $T_2$  doit être optimisé afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible.

#### 1.4.2 Taux de photons

Le taux de comptage de photons joue un rôle primordial dans la sensibilité comme l'exprime la relation 1.31. Ainsi, un nombre maximal de photons doit être collecté suite à l'excitation laser. Or, étant donné l'indice de réfraction  $n=2.4$  du diamant, l'angle critique pour obtenir une réflexion totale interne est de seulement  $24.6^\circ$ . Ainsi, la collection de la luminescence dans l'air par la surface d'un diamant selon cet angle solide correspond à environ 5% de la lumière émise [36]. Ce taux peut être augmenté à 16% en utilisant soit un objectif de microscope à immersion ( $n=1.5$ ), soit en collectant la photoluminescence par les côtés [93], soit encore en collectant la lumière par des lentilles à immersion directement gravées dans le diamant [94]. Dans le cadre de cette thèse, la gravure plasma a été développée afin de profiter de l'exaltation de la photoluminescence dans des structures photoniques nanométriques : ceci est résumé à la section 5.2.

#### 1.4.3 Magnétométrie vectorielle

Pour reconstruire le vecteur de champ magnétique, la distance entre les raies de résonance fournit directement la projection du champ selon les différents axes NV mesurés. Ainsi, pour passer de la base des orientations de centres NV aux

coordonnées cartésiennes, les orientations sont combinées linéairement selon :

$$\begin{aligned}
 B_x &= \frac{\pi \sqrt{3}}{\gamma_e} \frac{1}{2} (\Delta_2 + \Delta_3) \\
 B_y &= \frac{\pi \sqrt{3}}{\gamma_e} \frac{1}{4} (\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3 - \Delta_4) \\
 B_z &= \frac{\pi \sqrt{3}}{\gamma_e} \frac{1}{4} (-\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3 + \Delta_4)
 \end{aligned} \tag{1.33}$$

où  $\Delta_i$  est la séparation en fréquence des raies de résonance associées à l'orientation  $NV_i$  et  $\frac{\gamma_e}{2\pi} \approx 28$  MHz/mT est le rapport gyromagnétique de l'électron. À noter que  $z$  est pris parallèle à l'orientation cristalline [001] et que la combinaison des séparations variera en fonction de l'orientation cristalline correspondant à  $NV_i$ . De façon similaire, une combinaison de trois des quatre orientations NV peut permettre de reconstruire le vecteur de champ [95]. Le défi est d'identifier l'orientation cristalline correspondant à chacun des pics de résonance mesurés, ce qui fera l'objet de la section 4.4.4.

## Chapitre 2

# Aspects expérimentaux

À partir de l'intensité de la photoluminescence (PL) émise par un centre coloré, l'état de spin peut être déduit. Ultimement, sous excitation micro-ondes, l'orientation et l'amplitude du champ magnétique auquel est soumis le défaut sont extraites par les raies de résonance. Les techniques de fabrication de circuits de contrôle micro-ondes sur diamant et les montages expérimentaux nécessaires pour arriver à cette résonance de spin détectée optiquement sur diamant sont présentés.

## 2.1 Fabrication des dispositifs

---

Plusieurs techniques de fabrication sont nécessaires pour obtenir le signal de résonance de spin de centres colorés. Pour débiter, les centres NV doivent être créés pendant la croissance de diamants synthétiques. La génération et l'injection des micro-ondes sur diamant nécessite la conception d'un circuit imprimé et de micro-rubans métalliques en photolithographie, lesquels sont métallisés directement sur le diamant.

### 2.1.1 Croissance des diamants HPHT et CVD

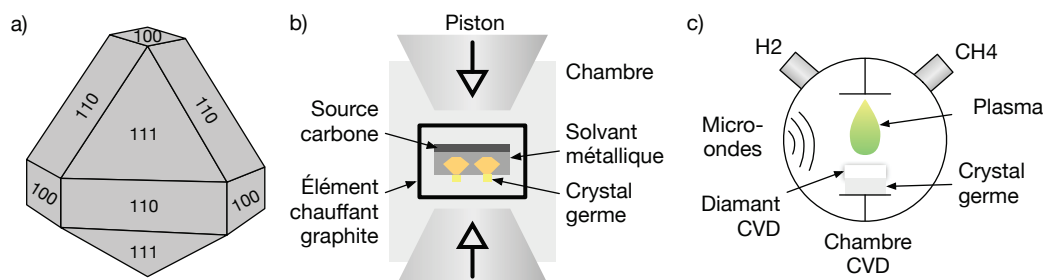
La plupart des diamants monocristallins utilisés dans cette thèse sont crus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par la compagnie *Element6* en Angleterre, qui assure une concentration d'azote [ $N_s^0$ ] ( $[B]$ ) inférieure à 1 ppm (0.05 ppm), ou par procédé haute température et haute pression (HPHT), d'impuretés [ $N_s^0$ ] ( $[B]$ ) inférieure à 200 ppm (0.1 ppm). Les échantillons qu'on reçoit sont déjà découpés par laser selon les plans de face et de côtés 100 et polis mécaniquement. Les dimensions typiques des échantillons sont de 3x3x0.3 mm ou de 4.5x4.5x0.5 mm. Le choix des plans cristallins de découpe (tel qu'illustré à la figure 2.1a) est important pour la magnétométrie vectorielle puisque l'angle du ruban micro-ondes par rapport aux orientations des centres NV doit être distinct.

#### Technique Haute Pression Haute Température

La technique de croissance HPHT est typiquement utilisée pour la production industrielle de diamants synthétiques, émulant les conditions de température et pression réunies dans la croûte terrestre. Un cristal germe (un autre diamant HPHT) est mis en contact avec un solvant métallique (typiquement Fe+Co) et une source de carbone haute pureté. Sous une pression d'environ 5 GPa fournie par une chambre incorporant une presse à bande (voir figure 2.1b), la chambre est chauffée par un élément de graphite jusqu'à environ 2000 K, liquéfiant le solvant. Agissant en tant que flux, la source de carbone dissoute est transportée jusqu'au germe, provoquant la croissance du diamant. Afin d'éliminer une bonne partie des contaminants d'azote présents dans le diamant cru d'apparence jaunâtre, du titane est couramment ajouté dans le solvant. Malgré cela, il demeure difficile de contrôler précisément la concentration d'azote durant la croissance. Cette technique est avantageuse par rapport à une conversion directe du graphite en diamant, presque impossible puisqu'elle demande de très haute pressions ( $\approx 20$  GPa) et des hautes températures ( $> 4000$  K) [96].

#### Technique par dépôt chimique en phase vapeur

Une autre technique épitaxiale à basse pression permet un meilleur contrôle sur les impuretés incorporées durant la croissance. Par l'épitanie en jet chimique (CVD)

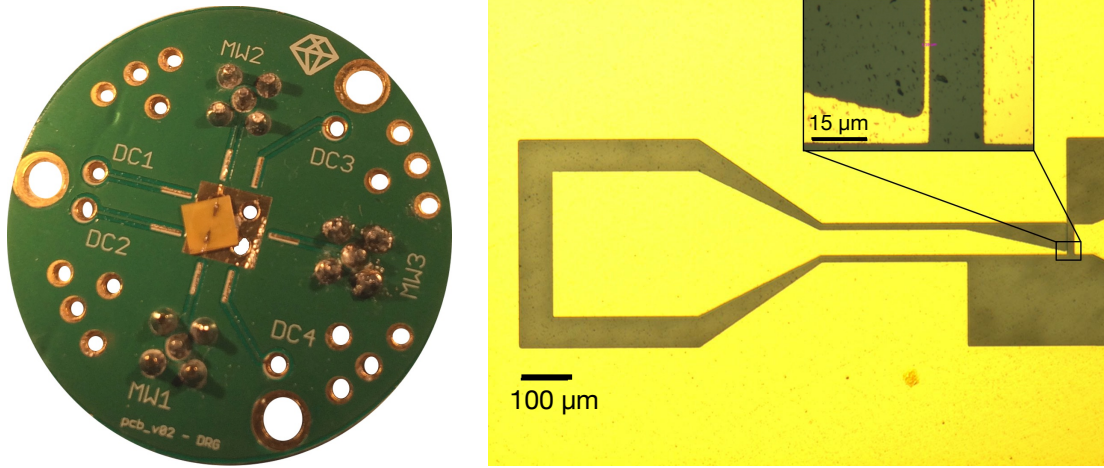


**FIGURE 2.1** Techniques de croissance de diamant. a) plans cristallins du diamant. L'angle entre le plan (111) et (100) est de  $54.73^\circ$ . b) Technique de croissance HPHT, où des pistons en configuration ceinturée appliquent une pression de quelques GPa. c) Croissance épitaxiale CVD, permettant le contrôle des impuretés de croissance.

le diamant est crû couche par couche sur le cristal germe par un flux chimique (en phase vapeur à 2300 K) de méthane ( $CH_4$ ) et d'hydrogène ( $H_2$ ) sous forme plasma (voir figure 2.1c). L'ionisation des gaz créant un plasma peut être réalisée entre autre par la génération de micro-ondes haute puissance et le carbone se déposera atome par atome sur le germe chauffé à environ 900 K. L'hydrogène gazeux permet d'éliminer toute forme de carbone qui n'est pas du diamant à la surface de l'échantillon. De plus, une source gazeuse de méthane enrichie isotopiquement en  $^{12}C$  peut être utilisée pour la croissance afin d'éliminer les spins nucléaires du  $^{13}C$ , prolongeant le temps de cohérence à la milliseconde pour un centre coloré unique [23]. En ajoutant une source d'azote gazeux au réacteur CVD, l'azote peut être incorporé à tout moment durant la croissance, afin de croître des fines couches de centres colorés. Ainsi, on évite le recours à des couches implantées qui peuvent accroître le nombre de défauts interstitiels [97].

### 2.1.2 Circuit micro-ondes et photolithographie

Afin de réaliser la résonance de spin détectée optiquement, les micro-ondes sont injectées directement à la surface du diamant. Un circuit imprimé est utilisé comme support pour l'échantillon et le ruban micro-ondes en surface du diamant est micro-soudé au support. Le circuit doit posséder une impédance de 50 Ohm afin de minimiser les réflexions entre la source micro-ondes et l'échantillon.



(a) Circuit imprimé pour résonance de spin incorporant un diamant HPHT micro-soudé aux traces micro-ondes.


(b) Guide d'onde coplanaire (CPW) sur diamant défini en gravure. La constriction (encart) du conducteur central à la masse génère le champ micro-onde pour la résonance de spin.

**FIGURE 2.2** Éléments pour l'injection de micro-ondes pour résonance de spin dans le diamant.

### Circuit imprimé

Le circuit imprimé incorpore un guide d'onde coplanaire sur un substrat haute fréquence Rogers TMM10, 0.1" d'épaisseur, laminé de 17  $\mu\text{m}$  de cuivre. L'impédance d'un guide d'onde coplanaire avec un conducteur central (gap) de largeur  $a$  ( $w$ ) est donnée par [98] :

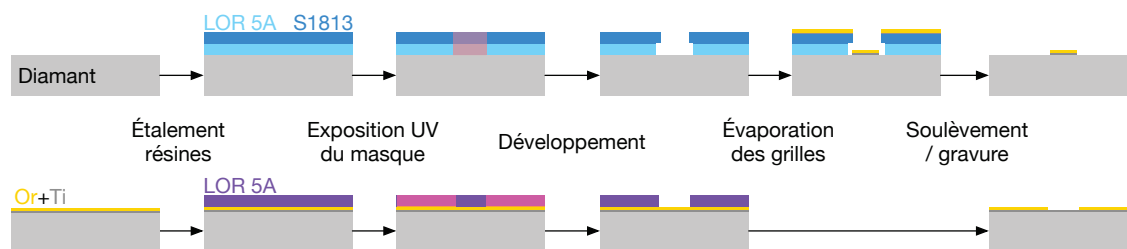
$$Z_0 = \frac{60\pi}{\sqrt{\epsilon_{eff}}} \frac{1}{\frac{K(k)}{K(k')} + \frac{K(kl)}{K(kl')}}$$



$k = \frac{a}{b} \quad k' = \sqrt{1 - k^2} \quad kl' = \sqrt{1 - kl^2}$

$$kl = \frac{\tanh\left(\frac{\pi a}{4h}\right)}{\tanh\left(\frac{\pi b}{4h}\right)} \quad \epsilon_{eff} = \frac{1 + \epsilon_r \alpha}{1 + \alpha} \quad \alpha = \frac{K(k')}{K(k)} \frac{K(kl)}{K(kl')}$$

où  $b = a + 2w$ ,  $h$  est la distance entre les deux plans du substrat et  $K$  est la fonction elliptique. Pour le substrat utilisé,  $a = 0.15$  mm et  $w = 0.28$  mm sont choisis pour l'impédance de 50 Ohm. La fabrication du circuit a été confiée à *Circuits de la Capitale* (figure 2.2a). Le guide d'onde est soudé à des connecteurs SMB, puis un câble SMB à



**FIGURE 2.3** Étapes de fabrication en photolithographie de lignes micro-ondes sur diamant. Haut (bas) : procédé de soulèvement (gravure) pour un masque positif (négatif).

SMA relie le circuit à la sortie de l'amplificateur micro-ondes. Le circuit sur diamant est défini par photolithographie et micro-soudé au circuit intégré via un fil d'or ou un ruban d'aluminium.

### Photolithographie

Le circuit sur diamant est réalisé à l'aide de l'appareil de photolithographie sans masque *SF-100 XPress*, qui permet la photolithographie avec une précision de motif de  $1.33 \mu\text{m}$  sans fabrication préalable d'un masque. Deux techniques de photolithographie (voir section A.2) sont utilisées (étapes à la figure 2.3) : un masque négatif pour les structures de guides coplanaires (technique de gravure) ou un masque positif pour définir un fil à la surface du diamant (technique de soulèvement). Étant donné que le diamant possède une constante diélectrique  $\epsilon_r = 5.7$ , la longueur d'onde dans le diamant à  $\nu = 3 \text{ GHz}$  est de  $\lambda = \frac{c}{\nu\sqrt{\epsilon_r}} \approx 4 \text{ cm}$ . Comme les dimensions des substrats de diamants sont de quelques millimètres, un guide coplaire adapté en impédance n'est pas essentiel pour acheminer les micro-ondes sur le diamant, un simple ruban (en configuration microstrip) créé avec une résine positive peut être utilisé.

En soulèvement, une bicouche de résines incluant la résine de soulèvement LOR5A et la résine photosensible S1813 est utilisée afin de définir les grilles métalliques (figure 2.3. Suite à une exposition UV, la résine se dissout lors du développement dans le solvant MF319. Puis le métal est évaporé sur tout l'échantillon, remplissant les motifs définis précédemment. Suite au soulèvement, seules les grilles sont conservées sur l'échantillon. La bicouche permet de créer un *undercut* qui prévient que les grilles adhèrent aux parois de résine, ce qui provoquerait la création

d'ailettes et une adhérence faible des fines grilles sur le diamant. Pour un masque négatif, le matériel des grilles est évaporé à la surface de l'échantillon, puis la résine négative non exposée aux UV est dissoute au développement. Une gravure au dissolvant d'or et aux acides imprime le motif sur les métaux (recettes détaillées à l'annexe A.2). L'adhérence des grilles est assurée en nettoyant les échantillons dans une solution de tri-acides bouillants et en déposant une couche d'attache de titane de 10 nm suivie de 180 nm d'or dans un évaporateur à faisceau d'électrons. Un procédé d'électrolithographie pour réaliser des motifs nanométriques a aussi été développé (voir section 5.1).

## 2.2 Montages de luminescence et de résonance de spin

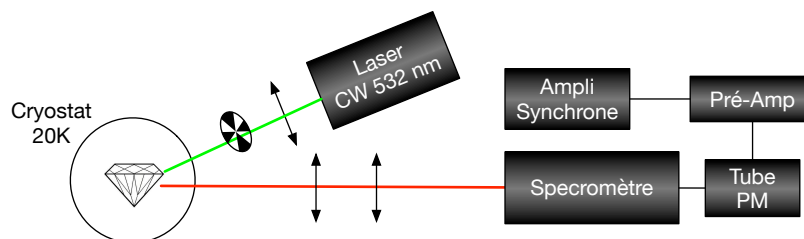
---

La photoluminescence induite par une excitation laser hors-résonance est à la base de la lecture de l'état de spin d'un centre coloré, mais peut également fournir une panoplie d'informations sur les autres défauts contenus dans le cristal de diamant. Afin de s'assurer de la qualité des diamants et que les centres colorés constituent l'espèce de défauts dominante parmi le zoo de défauts répertoriés [99], la spectroscopie des échantillons est effectuée à basse température et à la température ambiante. Par la suite, les échantillons sont incorporés au circuit imprimé permettant d'injecter les micro-ondes pour la résonance de spin. Pour réaliser le contrôle cohérent de l'état des centres colorés, la génération de pulses lasers et micro-ondes est intégrée à un montage de photoluminescence permettant une détection résolue en temps.

### 2.2.1 Photoluminescence

Le montage de photoluminescence en détection synchrone incorpore trois parties : une excitation continue dans le vert, un cryostat contenant le diamant à étudier et un spectromètre couplé à un tube photomultiplicateur (PMT) (voir figure 2.4). L'échantillon de diamant est collé sur le doigt froid d'un réfrigérateur à cycle fermé d'He et sa température peut être contrôlée entre 20 et 400 K. Le faisceau d'excitation laser en continu à 532 nm (diode laser CNI MGL-III-532, max 100 mW) ou



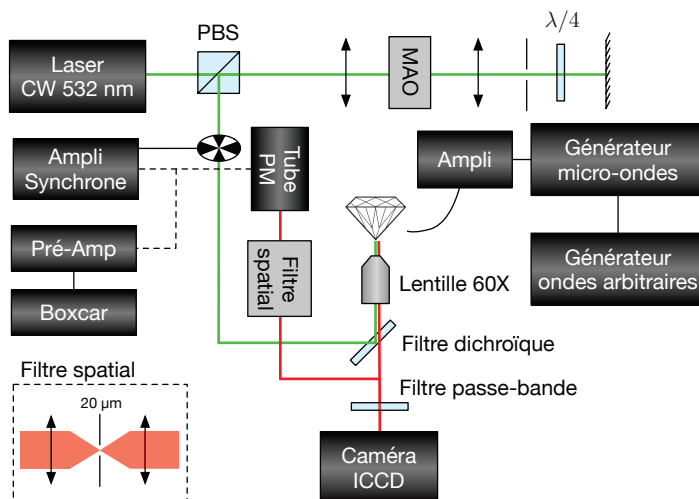


**FIGURE 2.4** Montage expérimental de caractérisation de photoluminescence avec refroidissement en circuit fermé.

alternativement UV (He-Cd, de 20 mW), est focalisé à la surface de l'échantillon (diamètre typique de 50  $\mu\text{m}$ ). La PL est collectée par un agencement de lentilles, puis focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre (Modèle SPEX) offrant une résolution en longueur d'onde supérieure à 1 nm. Un filtre passe haut à 560 nm élimine le faisceau laser diffus parvenant jusqu'au spectromètre. Le réseau de 1200 traits/mm (miroitement à 250 nm) diffracte la lumière avant les fentes de sortie qui sélectionneront la longueur d'onde désirée. L'intensité de photoluminescence à la sortie du spectromètre est mesurée par un PMT (Hamamatsu R2658, plage de sensibilité 200-950 nm, gain  $1.6 \times 10^5$ ) refroidi par un module à effet Pelletier. Un amplificateur de courant faible bruit (Modèle SR570) permet de convertir le courant de sortie du PMT en un signal de tension avec une sensibilité typique de 200 nA/V. Ce signal est par la suite amplifié à l'aide d'un amplificateur synchrone (Modèle SR530m). Pour la détection synchrone du signal, un hacheur mécanique est inséré dans le segment optique d'excitation et le faisceau laser est typiquement modulé à 340 Hz. En adoptant cette configuration, la lumière ambiante parasite est filtrée puisqu'elle n'est pas modulée par le hacheur.

### 2.2.2 Résonance de spin

Pour les mesures de résonance de spin détectées optiquement, le signal de luminescence est intégré sur une large plage du spectre des centres colorés : en effet un simple filtre passe-bande de 640 à 710 nm (Semrock FF01-675/67-25) est placé devant le détecteur. L'intégration sur cette plage de longueur d'onde permet d'obtenir un signal sur bruit supérieur à une mesure d'intensité limitée à la raie sans phonon ( $\approx 5\%$  de l'émission). Le montage de résonance de spin utilisé pour le



**FIGURE 2.5** Montage expérimental de manipulation de spin. L'excitation et la collection passent par une lentille de microscope 60X, puis la luminescence est dirigée vers la caméra EMICCD ou un tube photomultiplicateur.

contrôle cohérent de l'état de spin nécessite trois nouveaux éléments : l'injection de pulses micro-ondes haute puissance (environ 1 W), une excitation laser pulsée ainsi qu'une détection résolue temporellement. À la figure 2.5, le montage est modifié pour incorporer un modulateur acousto-optique (MAO, Crystal Tech. 3080-120 et 1080AF-DIF0) au laser en continu en configuration double passe, permettant de générer des pulses lasers avec une précision de quelques nanosecondes. Le fonctionnement du MAO est basé sur l'injection d'une onde acoustique dans un cristal de  $TeO_2$  qui module l'indice de réfraction périodiquement, créant un réseau de Bragg. En pulsant cette onde acoustique pour une certaine durée, le laser est diffracté par le réseau. Afin d'obtenir la meilleure efficacité de diffraction une paire de lentilles focalise et collecte le faisceau laser à l'entrée et à la sortie du MAO. En conservant le premier ordre de diffraction (filtré par un sténopé) un pulse laser de durée accordable est obtenu en sortie, avec un temps de montée de quelques nanosecondes et un ratio ON/OFF de  $1 : 10^3$  [100]. Afin d'obtenir un contraste ON/OFF de  $1 : 10^6$ , le pulse effectue une seconde passe dans le MAO : la polarisation horizontale du faisceau laser injecté dans le montage est tournée de  $90^\circ$  via le double passage à travers une lame  $\lambda/4$ . Le faisceau sera alors totalement réfléchi par le cube séparateur de polarisation. L'efficacité totale de diffraction du MAO dans cette configuration est d'environ 30%, fournissant une puissance laser maximale (en continu) à l'échantillon de 0.6 mW. Un objectif de microscope Olympus 60X d'ouverture numérique 0.9

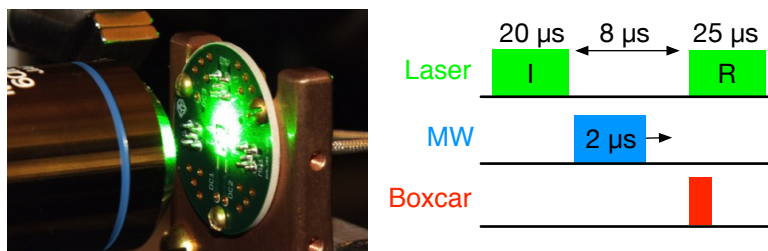


FIGURE 2.6 Circuit imprimé et séquence de pulse pour résonance de spin.

focalise le laser sur l'échantillon : le diamètre de la tache focale est limité par la diffraction à  $\approx 400$  nm.

Le diamant est monté sur le circuit imprimé pour l'injection des micro-ondes et la photoluminescence est recueillie par le même objectif de microscope. Le dichroïque (Semrock Di01-R532-25x36) laisse passer la photoluminescence dans le rouge vers le bras de détection, pour être mesurée par une caméra (EMICCD, PI-MAX 4 512-EM) ou un tube photomultiplicateur (Hamamatsu H5783). La caméra EMICCD permet de moduler électriquement très rapidement le gain d'un intensifieur composé d'une photocathode, couplé par fibres optiques à un écran de phosphore. Ainsi, des mesures résolues en temps (jusqu'à 0.5 ns) sont possibles sur l'intégralité de l'image acquise au capteur CCD. De plus, le gain du CCD est contrôlé électroniquement pour l'optimisation du signal sur bruit. Quant au tube photomultiplicateur, la détection temporelle est assurée par un intégrateur à porte (boxcar SRS SR250), lequel intègre le signal sur une porte temporelle de largeur prédéfinie. Typiquement, le signal est moyenné sur  $10^4$  portes à un taux de 10 kHz et numérisé par une carte d'acquisition contrôlée par Labview. Le signal de photoluminescence peut aussi être filtré spatialement via l'utilisation d'un sténopé de  $20 \mu\text{m}$  placé dans le plan conjugué au plan focal dans l'échantillon. Ce dispositif confocal permet de détecter la luminescence provenant d'une zone limitée de l'échantillon autour du plan focal, améliorant la résolution axiale et latérale.

Les séquences de pulses micro-ondes sont définies par un générateur de fonction arbitraire (AFG Tektronic AFG3102) et acheminées au port I du générateur micro-ondes (Agilent E8257D). Les pulses sont modulés par la source micro-ondes I/Q, puis amplifiés (Mini-Circuits ZHL-16W-43+) jusqu'à un maximum de 42 dBm (16 W). Cette haute puissance permet d'obtenir des oscillations de Rabi plus rapides

que le temps de cohérence  $T_2$ . Les pulses en sortie sont acheminés par des câbles SMA jusqu'au circuit imprimé qui les injecte à la surface du diamant.

Pour les mesures en champ, l'échantillon est fixé au doigt froid d'un cryostat opéré à température ambiante. Par la suite il est inséré dans le bore d'une bobine supraconductrice (Modèle 6.5T-CF de Janis) allant jusqu'à 6.5 T, pour obtenir un profil de champ uniforme sur tout l'échantillon. Le faisceau laser est acheminé dans le bore de cette bobine par un périscope.

Pour identifier les axes des centres NV à la section 4.4.4, un champ magnétique est produit par une série d'aimants permanents positionnés aux coins d'un cube, appliquant un champ de 1.25 mT au centre du cube. En tournant le cube autour de l'échantillon du diamant, l'orientation du champ par rapport aux axes du cristal du substrat de diamant est contrôlée.

#### Synchronisation des instruments

Afin d'obtenir le maximum de visibilité, les instruments pour la résonance de spin sont synchronisés par le générateur d'ondes arbitraires, à une fréquence de 10 kHz. Les pulses peuvent être générés avec une précision de 1 ns et acheminés par la suite à l'alimentation du modulateur acousto-optique et au port I du générateur micro-ondes. Un oscilloscope permet l'alignement grossier de la porte d'intégration du boxcar avec le pulse laser de lecture et est affiné en balayant le décalage des pulses laser à l'aide du générateur d'ondes arbitraires. L'alignement temporel du pulse micro-ondes par rapport au pulse laser d'initialisation est critique afin de ne pas manipuler l'état du centre coloré pendant sa réinitialisation sous illumination laser (figure 2.6). Ceci est vérifié en maximisant l'intensité de photoluminescence collectée en fonction du délai entre un long pulse micro-onde ( $> 2 \mu s$ ) et ce pulse d'initialisation laser. Le long temps micro-ondes hors des oscillations de Rabi est choisi, puisqu'autour de ce point le signal cesse d'osciller avec le temps de pulse micro-ondes. Ainsi, la perte de contraste provoquée par le pulse micro-onde dans le pulse laser d'initialisation n'est pas corrélée à la dynamique de spin.

Notons que l'intensité du signal du tube photomultiplicateur intégrée par le boxcar dépend à la fois du temps de réponse du PM et de la dynamique du système

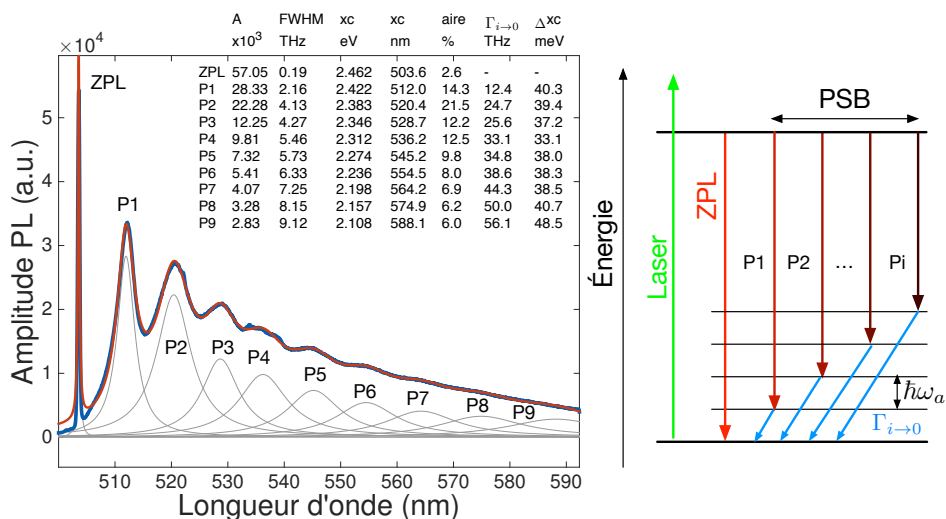
quantique étudié. Ainsi, afin de faciliter l'interprétation des résultats, les largeurs des pulses laser d'initialisation et de lecture ont été fixées à 20 et 25  $\mu\text{s}$  respectivement, tandis que le délai entre ces pulses a été fixé à 8  $\mu\text{s}$ . Ces valeurs sont supérieures au temps de montée et de descente du signal du tube photomultiplicateur. De plus, les durées de pulses laser excèdent le temps de retour à l'équilibre du système de centres NV excité optiquement, donc les centres NV sont initialisés avec chaque séquence.



## Chapitre 3

# Caractérisation des centres radiatifs dans le diamant

Un zoo de plus de cinq cents [99] défauts émettant de la lumière ont été répertoriés dans le diamant. La photoluminescence menée à basse température permet d'identifier les centres radiatifs issus de la croissance des échantillons. En ce sens, l'émission lumineuse des centres NV est identifiée afin de mener des expériences de résonance de spin détectée optiquement (ODMR) et de magnétospectroscopie. Ces expériences confirment la nature de l'état de spin triplet des centres NV, l'état à la base de la détection des champs magnétiques. Les mesures ODMR et de contrôle cohérent du centre NV confirment également que le caractère quantique du spin est préservé à température ambiante. Cette propriété exceptionnelle des centres NV rend ces défauts très attrayants pour des applications en métrologie, dont la magnétométrie quantique qui est l'objet du prochain chapitre.



**FIGURE 3.1** Photoluminescence (excitation 16 mW à 488 nm) basse température (78 K) du centre H3 pour un échantillon CVD faiblement dopé à l'azote (AT201041). Les bandes de phonons (PSB : P1-Pi) et la raie sans phonons (ZPL) sont reproduites avec des lorentziennes suivant un modèle Franck-Condon à un mode de vibration de  $\hbar\omega = 45$  meV. Paramètres de lissage lorentzien : A - amplitude d'une lorentzienne, FWHM - largeur à mi-hauteur, xc - position centrale du pic,  $\Gamma_{i \rightarrow 0}$  - taux de relaxation des phonons,  $\Delta xc$  - écart d'énergie entre les pics.

### 3.1 Photoluminescence

La présence de nombreux défauts radiatifs dans les échantillons de diamant résulte d'impuretés, majoritairement azotées, incorporées durant la croissance par dépôt chimique en phase vapeur ou par haute pression, haute température. La photoluminescence d'abord est réalisée à basse température, afin de supprimer les bandes de phonons qui masquent l'émission de certains défauts. Ainsi, les agrégats d'azote (centres H3) sont révélés, accompagnés des centres silicium-lacune (SiV). Une proportion de l'azote injecté pendant la croissance se lie à une lacune, formant les centres azote-lacune neutre  $NV^0$  et négatifs  $NV^-$ . Par simplicité, le terme centre NV réfère au centre chargé négativement.



### 3.1.1 Centres H3

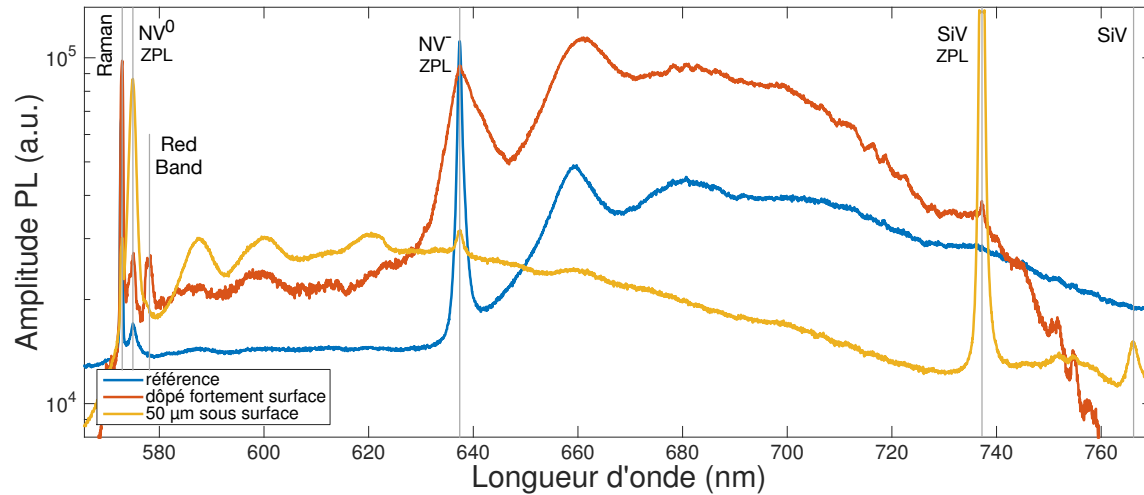
D'abord, la spectroscopie avec une excitation laser de 1 mW à 488 nm (2.54 eV) à 78 K permet de révéler le centre H3 (N-V-N, symétrie  $C_{2v}$ ), très commun dans les diamants artificiels. Sa raie zéro phonons (zero phonon line : ZPL) à 503 nm (2.463 eV) et sa bande satellite d'émission multi-phononique (phonon side band : PSB) jusqu'à 590 nm sont représentées à la figure 3.1. Comme montré par le lissage à neuf lorentziennes, la PSB est bien approximée par un modèle de Franck-Condon pour un mode de vibration à  $\hbar\omega_a = 38 \pm 3$  meV (littérature :  $41.7 \pm 0.4$  meV [101]) de facteur Huang-Rhys  $S=3$ . Le facteur Huang-Rhys, mesure du couplage électron-phonon, est relié au nombre moyen de phonons impliqués dans la transition optique. À température nulle, la fréquence au maximum de photoluminescence ( $\nu_{max}$ ) est exprimée par :  $\nu_{max} = \nu_{ZPL} + S \times \hbar\omega$ . Dans le modèle Franck-Condon, la dynamique de relaxation des états excités phononiques étant très rapide [102], on peut considérer que seul l'état de plus basse énergie participe au processus d'absorption de la lumière (figure 3.1, à droite). Les paramètres extraits de cette modélisation sont résumés à la figure 3.1 et montrent un élargissement inhomogène des raies phononiques. De plus, la largeur de ces raies augmente avec le nombre de phonons et cette dépendance est corrélée à la variation du taux de relaxation  $\Gamma_{i \rightarrow 0}$ .

### 3.1.2 Centres SiV

La PL avec une excitation laser à 532 nm (figure 3.2) révèle un défaut à 737 nm, le centre  $SiV^-$ , originant d'impuretés de silicium présentes durant la croissance CVD. Le pic à 766 nm est relié au mode de vibration à 64 meV du centre SiV [99]. Dû au couplage électron-phonon très faible (facteur Huang-Rhys de 0.24), 80% de l'émission est concentrée dans la raie sans phonons, le rendant très prometteur pour une source de photons uniques [15].

### 3.1.3 Centres $NV^0$

Sous excitation à 532 nm, les centres  $NV^0$  sont identifiés à 575 nm sur le spectre de la figure 3.2, accompagnés de leur raies phononiques jusqu'à 620 nm. La raie



**FIGURE 3.2** Spectre de luminescence à 78 K (excitation 1 mW à 532 nm) dans la région des centres colorés pour un échantillon de référence (Element 6 CVD) et un échantillon fortement dopé (AT201116, spectres à la surface et à 50  $\mu\text{m}$  de profondeur). Outre les raies  $\text{NV}^0$  et  $\text{NV}^-$  et leurs bandes de phonons associées, la raie Raman du premier ordre du diamant, le défaut SiV et la "Red Band" sont mesurées.

zéro phonon est très rapprochée d'un pic à 572.5 nm, soit le mode Stokes Raman du diamant. Ce pic correspond à la diffusion inélastique du laser par le premier mode vibrationnel du cristal de diamant. Ainsi, une partie de l'énergie est absorbée par le diamant dans ce mode, créant un photon décalé vers le rouge à la longueur d'onde  $(\lambda_{\text{Raman}})^{-1} = (\lambda_{\text{Laser}})^{-1} - 1332 \text{ cm}^{-1} = (572.5 \text{ nm})^{-1}$ . Gage de la qualité de la structure monocristalline carbonée de diamant cru par CVD, il est mesuré par les joalliers pour distinguer les vrais diamants des faux (zircons entre autre). Un autre pic à 578.2 nm, connu sous le nom de "Red Band", est caractéristique d'échantillons avec de fortes concentrations d'azote [99]. Comme les centres  $\text{NV}^0$  ne possèdent pas de relation spin-lumière pour la lecture et l'initialisation du défaut [80], ils sont généralement ignorés, exceptés pour leur effet sur la dynamique d'ionisation.

### 3.1.4 Centres $\text{NV}^-$

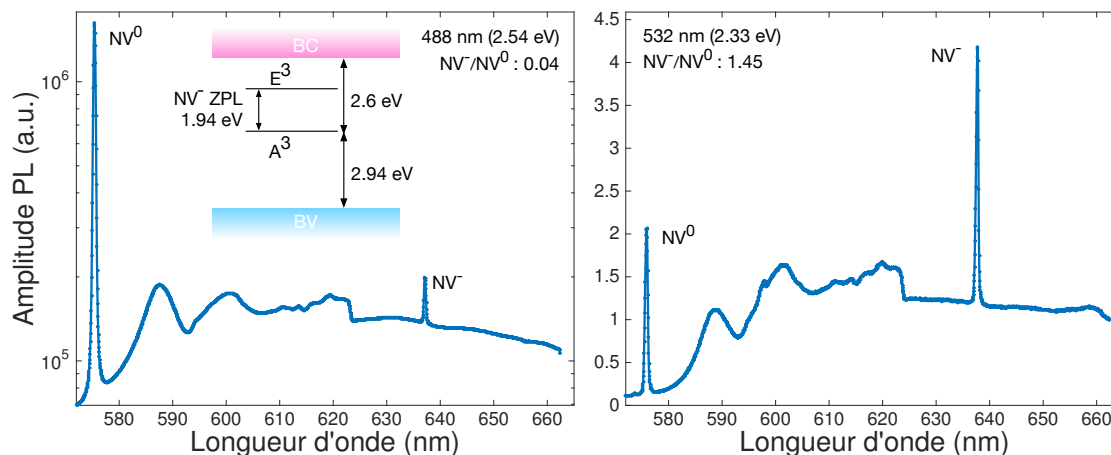
L'émission ZPL des centres NV est visible à 637 nm, accompagnée de sa bande d'émission multi-phononique qui s'étend jusqu'à 800 nm (figure 3.2). On note également que pour l'échantillon AT201116, constitué de 1  $\mu\text{m}$  de diamant CVD cru

avec 50 ppm d'azote sur  $89 \mu\text{m}$  de diamant non dopé (le tout sur substrat de diamant HPHT), l'émission ZPL est élargie pour la photoluminescence de surface. De plus, le ratio  $\text{NV}/\text{NV}^0$  est plus petit en surface. Les centres NV sont des centres colorés très sensibles à leur environnement et deux effets entrent en jeu : la chimie de surface, qui peut déplacer le niveau de Fermi et la fluctuation de charges en surface. En fait, la proportion de centres NV créée par l'azote injecté pendant la croissance CVD est typiquement de 1% [103], donc la majorité des défauts sont présents sous la forme de N3, H3 ou d'autres défauts azotés. En particulier, les centres  $\text{N}_3^0$  qui fournissent l'électron nécessaire au centre NV sont ionisables avec une énergie de 2.2 eV (563 nm) [104] (c'est donc le cas pour toutes les sources laser utilisées pour cette thèse). Les fluctuations de charges en surface originant d'ionisation d'autres centres (tels le  $\text{SiV}^-$ ) peuvent aussi créer un champ électrique oscillant, induisant une diffusion spectrale de la ZPL via l'effet Stark [105]. De plus, la chimie de surface du diamant peut déplacer l'énergie de Fermi affectant la proportion de centres  $\text{NV}/\text{NV}^0$  en surface [106]. Si la surface est passivée à l'oxygène, le niveau d'énergie du centre NV est sous le niveau de Fermi, tandis qu'à l'hydrogène les bandes de valence et de conduction sont déplacées d'un eV vers le haut, courbant les niveaux d'énergie en surface. La passivation à l'hydrogène (suite à la croissance CVD) déplace le niveau de Fermi à une énergie plus basse que l'énergie des centres NV, qui se déchargent immédiatement vers leur forme neutre.

L'élargissement dû aux fluctuations de charge en surface et le contrôle de la charge du centre NV sont des défis majeurs pour la magnéto-métrie à base de centres colorés puisqu'ils impliquent une réduction du temps de cohérence et une profondeur minimale pour la stabilité de charge [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113].

### 3.1.5 Dynamique d'ionisation des centres NV

Afin de vérifier l'effet de l'énergie d'excitation laser sur l'état de charge des centres NV, des spectres PL ont été acquis pour deux longueurs d'onde différentes, soit 488 nm et 532 nm (figure 3.3). On remarque que la proportion de centres  $\text{NV}/\text{NV}^0$  est de 4% (145%) pour l'excitation à 488 nm (532 nm). En effet, l'énergie doit être choisie pour éviter d'ioniser les centres NV vers leur forme neutre, comme montré à la figure 3.3. L'état triplet de base du centre NV est à 2.6 (2.94) eV

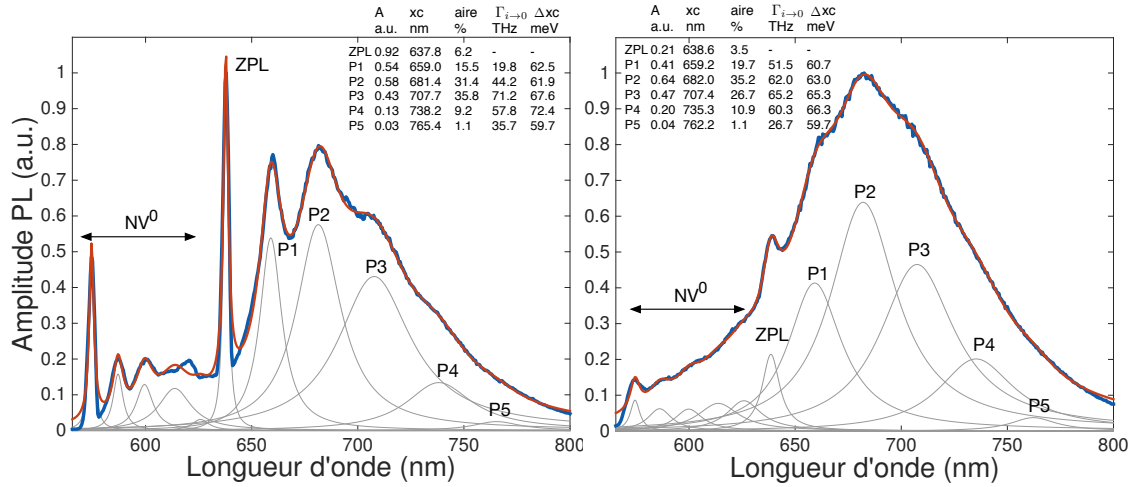


**FIGURE 3.3** Photoluminescence à 78 K des centres colorés pour une énergie d'excitation de 2.54 eV (488 nm, à gauche) et de 2.33 eV (532 nm, à droite). La proportion de l'émission sans phonons des centres  $NV^-/NV^0$  passe de 4% à 145%. (échantillon AT201114)

de la bande de conduction (valence) [114, 115], de sorte que des mesures avec un laser à l'Argon à 2.54 eV (488 nm) ionisent les centres NV. Ainsi, une excitation laser à 532 nm (2.33 eV) prévient ce phénomène et est adoptée pour toutes les expériences de PL. On note que l'émission des centres  $NV^0$  subsiste, peu importe les conditions expérimentales, pour l'ensemble des échantillons mesurés. En fait, une proportion des centres  $NV^0$  manque toujours un donneur d'azote interstitiel  $N_s^0$  à proximité qui fournit l'électron nécessaire pour atteindre la charge négative du centre NV.

### 3.1.6 Phonons et dépendance en température

On remarque à la figure 3.4 que seulement 6% (3.5%) de l'émission est dans la ZPL à 5 K (293 K), ce qui motive le choix d'intégrer l'émission de 640-710 nm avec un filtre passe-bande pour obtenir un meilleur signal sur bruit. L'émission ZPL des centres NV à 637 nm et sa bande satellite phonon est décrite de nouveau par un modèle Franck-Condon à un mode vibrationnel de 65 meV (paramètre Huang-Rhys  $S=3.73$ ) [101, 116]. Pour la photoluminescence basse température et ambiante, ce modèle reproduit bien le spectre de la figure 3.4. Conséquemment, l'inclusion d'un seul mode de vibration est une bonne approximation, malgré le fait que plusieurs autres modes phononiques peuvent intervenir dans l'émission, tel que mesuré par spec-

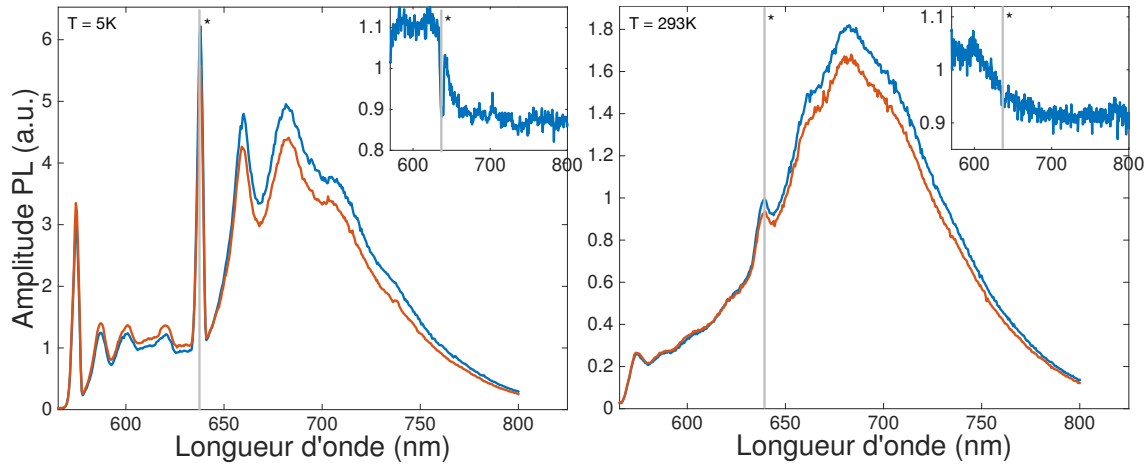


**FIGURE 3.4** Photoluminescence à 5 K (gauche) et à 293 K (droite). Les courbes sont lissées avec des Lorentziennes séparées de 45 meV (65 meV) pour les centres  $NV^0$  (NV).

troscopie électronique bidimensionnelle [117]. L'insertion d'un filtre passe bande nécessite de s'assurer que les propriétés de spin sont indépendantes des phonons (donc une constante de couplage spin-phonon faible) et qu'elles subsistent à la température ambiante.

## 3.2 Détection optique de la résonance de spin

Les centres NV ayant été caractérisés par PL, l'état de spin est manipulé par excitation micro-ondes résonante à 2.87 GHz et lu par l'intensité de photoluminescence comme expliqué dans la section expérimentale 2. Cette excitation résonante à l'énergie séparant les états triplet  $m_s = 0, m_s = \pm 1$  pour un champ magnétique nul modifie l'état de spin. Pour cerner l'effet du champ résonant, la fréquence d'excitation micro-ondes est balayée autour de 2.87 GHz afin d'obtenir la raie de résonance de spin détectée optiquement (Optically detected magnetic resonance : ODMR). Subséquemment, des mesures ODMR en champ permettent d'extraire le facteur gyromagnétique des centres NV, ce qui permet de confirmer que le spin électronique est manipulé.



**FIGURE 3.5** Détection optique de la résonance de spin en fonction de la longueur d'onde à champ nul, obtenue par excitation micro-ondes non résonante (courbe bleue) et en résonance à 2.87 GHz (courbe rouge). Gauche (droite) : Mesures à 5 K (293 K). Encart : ratio de l'intensité  $I_{\text{résonant}}/I_{\text{non-résonant}}$  en fonction de la longueur d'onde. La position de la ZPL est indiquée par \*.

### 3.2.1 Dépendance en longueur d'onde

Dans cette section, l'intensité PL des centres NV entre 630 et 800 nm est diminuée suite à une excitation micro-ondes à 2.87 GHz, indépendamment du mode de phonon observé, démontrant que le spin est découplé des phonons. Pour obtenir la perte d'intensité lumineuse caractéristique à la résonance de spin de centres NV, les micro-ondes sont appliquées en continu (puissance  $\approx 30$  dBm = 1 W) sous excitation à 532 nm et la longueur d'onde est balayée par le spectromètre afin de mesurer la différence d'intensité lumineuse attendue pour les centres NV. Comme démontré à la figure 3.5, l'intensité PL collectée diminue de la ZPL jusqu'à 800 nm (fin de la bande d'émission multi-phonons). À basse température, le ratio de PL  $R = I_{ON}/I_{OFF}$  sous excitation micro-ondes passe de 1.1 à 0.9, tandis qu'il passe de 1.0 à 0.9 à 293 K. On remarque également qu'à 293 K, le ratio est inférieur à 1 pour  $\lambda < \lambda_{ZPL}$ , ce qui est provoqué par l'émission de phonons anti-Stokes des centres NV [87]. Ces résultats nous permettent de conclure qu'un filtre passe bande de la ZPL à 637 nm jusqu'à 800 nm n'affecte pas les propriétés de spin mesurées par photoluminescence. Le filtre permet de collecter une plus grande intensité lumineuse puisqu'un spectromètre n'est plus nécessaire. À l'ambiante, le contraste de la résonance de spin est également préservé, ce qui permet d'effectuer des mesures sans recours aux liquides cryogéniques.

### 3.2.2 Couplage spin-phonon et temps de cohérence

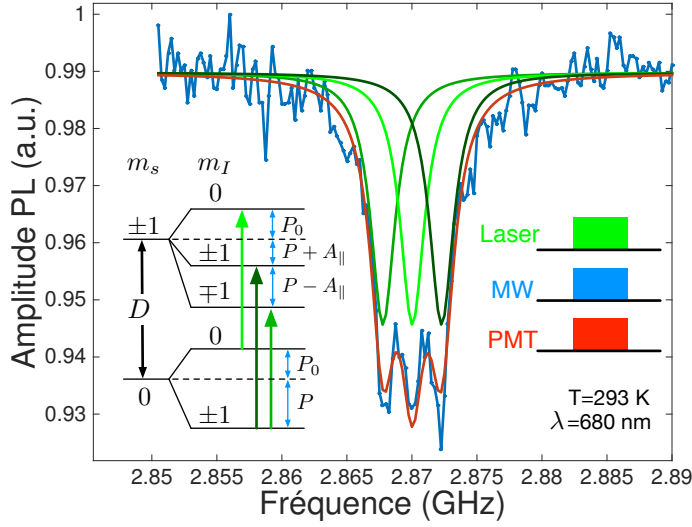
L'absence de dépendance en longueur d'onde du ratio PL pour une excitation résonante est liée au faible couplage spin-phonon dans le diamant. En effet, la distortion de la maille cristalline due aux phonons équivaut à l'application d'un champ électrique, dont la constante de couplage dans l'Hamiltonien de l'équation 1.2 est de  $\epsilon_z = 0.17 \text{ Hz}/(\text{V}/\text{m})$  et  $\epsilon_{xy} = 3.5 \text{ mHz}/(\text{V}/\text{m})$  [53]. Ce couplage spin-orbite est très petit pour le diamant (bande split-off à 6 meV vs 340 meV pour le GaAs), expliquant le long temps de relaxation  $T_1$  de spin dans le diamant. Le temps de cohérence  $T_2$  est également très long à température pièce [23] puisque les phonons d'énergie minimale de 65 meV [117] sont faiblement induits thermiquement dans le diamant. La probabilité de créer ces phonons selon la distribution de Bose-Einstein est de  $P = 1/(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1) = 1/(e^{65 \text{ meV}/25 \text{ meV}} - 1) = 8\%$ . Combiné avec le faible couplage spin-orbite, le spin peut être considéré complètement découplé des phonons.

À l'inverse, un fort champ électrique cristallin peut être suffisant pour interagir avec le spin des centres NV. En intégrant des centres NV dans un oscillateur mécanique ou en les excitant avec des ondes acoustiques haute puissance, le contrôle cohérent de l'état de centres NV a pu être démontré [55, 57, 58].

Ces considérations expliquent que la raie ODMR de la figure 3.6 subsiste à température pièce, confirmant que les propriétés de spin du centre NV sont conservées. Cette propriété, exceptionnelle par rapport aux autres saveurs de qubits, motive l'engouement pour les centres NV en tant que senseurs pour des applications en dehors de la recherche fondamentale puisque l'usage de liquides cryogéniques n'est pas nécessaire pour accéder aux propriétés quantiques du système, contrairement aux SQUID.

### 3.2.3 Dépendance en fréquence

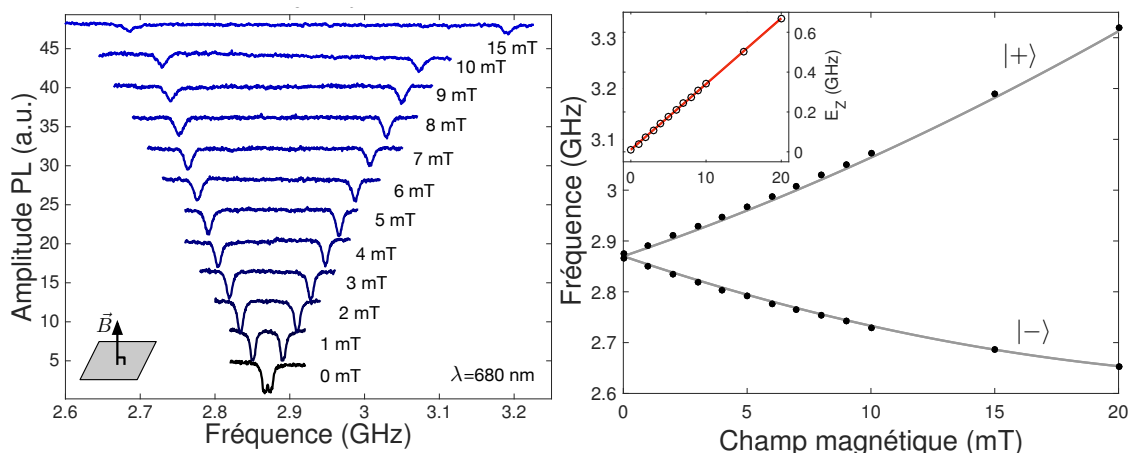
Afin d'obtenir la raie de résonance ODMR, la fréquence des micro-ondes, appliquées en continu, est balayée tout en excitant à 532 nm et en mesurant la PL à 680 nm, soit le maximum d'émission de la bande multi-phononique. Comme



**FIGURE 3.6** Raie de résonance détectée optiquement à champ nul à 293 K pour une excitation et une détection en continu (PMT : tube photomultiplicateur). La raie comporte trois lorentziennes séparées de 2.3 MHz, dû au couplage hyperfin du centre NV avec le spin nucléaire du  $N^{14}$ . Encart : niveaux d'énergie impliqués dans la raie de résonance correspondant à l'équation 1.3, où  $P_0 = -P/3(I_0)^2$ ,  $P = -5.1$  MHz,  $A_{||} = 2.3$  MHz et  $D = 2.87$  GHz.

attendu, un seul pic de résonance est visible à la figure 3.6, autour de  $D = 2.87$  GHz. Globalement, la raie est reproduite par trois Lorentziennes de 1.1 MHz de largeur à mi-hauteur, séparées par  $A_{||} = 2.3$  MHz. Comme l'échantillon contient un ensemble de centres NV orientés aléatoirement, la raie mesurée à champ nul est composée d'une superposition de toutes les orientations NV possibles et des états de spin dégénérés  $m_s = \pm 1$ . De plus, l'azote 14 possédant un spin nucléaire de  $m_I = 0, \pm 1$ , l'énergie du centre NV est décalée par l'interaction hyperfine  $A_{||} = 2.3$  MHz et quadrupolaire  $P = -5.1$  MHz [118]. Trois transitions sont possibles entre les états de spin (voir figure 3.6), motivant le choix de lissage avec trois Lorentziennes d'amplitude égale. L'effet du spin nucléaire impose une certaine largeur de raie, problématique pour la magnéto-métrie puisqu'une raie plus large diminue la pente intervenant dans l'expression de la sensibilité en champ (équation 1.31). Cette largeur de raie peut être diminuée en polarisant le spin nucléaire à l'anti-croisement du niveau triplet excité  $m_s = 0, m_s = -1$  en appliquant un champ de 51 mT selon un axe NV, comme démontré en [90]. L'interaction hyperfine est un excellent outil de sonde de l'environnement magnétique des centres NV, puisqu'elle permet





**FIGURE 3.7** Raies de résonance de spin pour un champ magnétique statique (0-15 mT) perpendiculaire au diamant. Droite : position des pics en fonction de l'amplitude du champ, reproduit par l'Hamiltonien (courbes grises) pour un champ à  $54.7^\circ$  (perpendiculaire à l'échantillon). Encart : énergie Zeeman en fonction du champ, la ligne rouge étant pour  $g_{eff} = g / \cos(\theta) = 2.36 \pm 0.01$ .

d'identifier les espèces de spin à proximité. Par exemple, en implantant l'isotope  $^{15}\text{N}$  dans des échantillons de diamant, les centres NV créés suite à un recuit thermique peuvent être distingués des NV présents naturellement dans les diamants par leur constante hyperfine supérieure à 3 MHz [118].

### 3.3 Résonance de spin en champ magnétique isotrope

La magnétospectroscopie peut révéler la nature du spin en résonance avec les micro-ondes appliqués. Par l'effet Zeeman, le facteur de Landé est mesuré pour s'assurer que des spins électroniques sont manipulés.

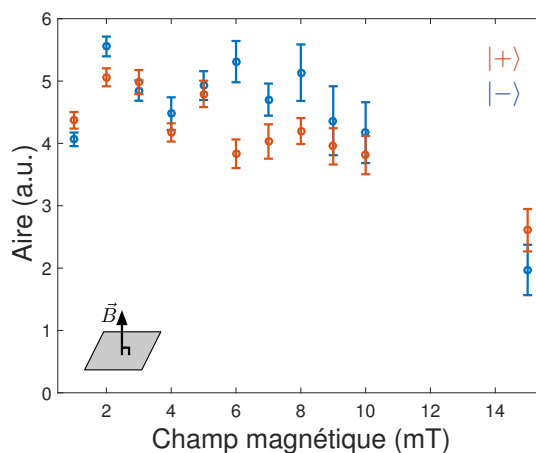
#### 3.3.1 Détermination du facteur de Landé

La figure 3.7 montre la levée de dégénérescence des niveaux  $m_s = \pm 1$  sous un champ magnétique perpendiculaire au plan de l'échantillon de diamant (côtés alignés selon (100)), soit à un angle de  $54.7^\circ$  avec tous les centres NV. Un champ

magnétique perpendiculaire à l'échantillon de diamant est appliqué afin d'obtenir la même énergie Zeeman pour toutes les orientations possibles de centres NV. On remarque deux effets sur les raies de résonance en balayant le champ : les branches se déplacent antisymétriquement par rapport à la séparation à zéro champ de 2.87 GHz et le contraste des raies diminue avec le champ. En reportant la position des pics en fonction du champ à la figure 3.7 à droite, on remarque une courbure des branches  $m_s = \pm 1$ , dont la séparation évolue linéairement avec un taux inférieur à  $\gamma_e/\pi = 56$  MHz/mT (taux attendu pour un champ appliqué selon l'axe NV). Le modèle d'Hamiltonien en champ (équation 1.2) pour un angle de  $54.7^\circ$  (courbes grises figure 3.7) explique le comportement en champ de chacune de ces branches. En fait, l'énergie Zeeman en fonction du champ magnétique évolue linéairement, avec une pente liée au facteur de Landé par la relation  $\frac{\Delta E_z}{\Delta |B|} = g_{eff}\mu_b = g\mu_b/\cos\theta = 0.0330 \pm 0.0001$ . Le terme en  $\theta$  origine du produit scalaire entre le champ magnétique et l'axe NV (éq. 1.2). Ainsi, le facteur de Landé obtenu est  $g=1.925 \pm 0.007$  alors que la valeur mesurée dans la littérature est celle du spin électronique  $g = 2$ . Cette disparité peut s'expliquer par un échantillon de diamant formant un petit angle avec le circuit imprimé sur lequel il est collé avec de la laque d'argent. En effet, puisque les dimensions du diamant sont de  $4.5 \times 4.5$  mm, un surélèvement d'une extrémité de 0.3 mm permettrait d'arriver à  $g = 2$  pour un angle de  $58.1 \pm 0.6^\circ$ . Considérant l'incertitude sur l'angle entre l'échantillon et le champ externe, on conclut que des spins électroniques sont excités. Cette erreur sur l'angle de l'échantillon se traduit donc par des raies ODMR élargies puisque les quatre orientations NV ne ressentent pas la même projection de champ selon leur axe.

### 3.3.2 Perte de visibilité

Les données en champ magnétique isotrope montrent une perte de visibilité des raies de résonance en fonction du champ magnétique (figure 3.8). On remarque également que les pics s'élargissent, dû au décalage de  $4^\circ$  entre la normale à l'échantillon et le champ magnétique. Ainsi, l'aire des pics a été calculée plutôt que seulement l'amplitude, qui aurait été affectée par l'élargissement des raies. Comme le champ magnétique n'est pas aligné selon l'axe de quantification NV, les états propres ne sont plus les états purs  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$ , mais plutôt les états mixtes  $|0\rangle, |\pm\rangle$ . Comme mon-

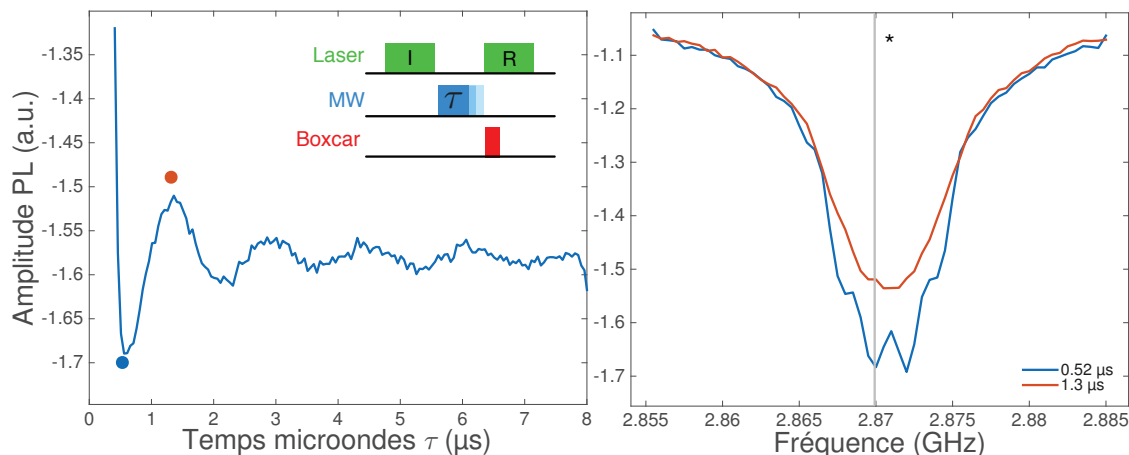


**FIGURE 3.8** Aire (proportionnelle au contraste) des raies de résonance de spin pour un champ magnétique statique perpendiculaire au diamant. L'aire est calculée par le lissage des raies de résonances avec 3 Lorentziennes d'amplitudes et largeur égales.

tré à la section 1.2.5, l'amplitude des pics décroît avec l'amplitude du champ dû à ce mixage. Le champ micro-ondes n'étant pas connu, le comportement de la courbe à la figure 3.8 ne peut être reproduit analytiquement dû au trop grand nombre de paramètres possibles. Par contre, en mesurant la photodynamique des centres NV, un modèle à sept niveaux peut reproduire cette perte de contraste [86].

### 3.4 Contrôle cohérent des centres NV

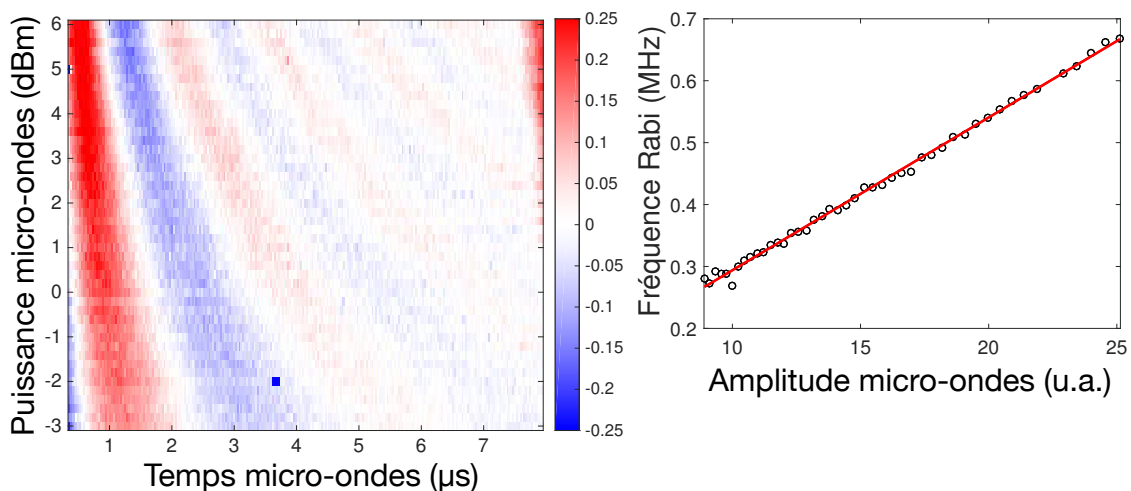
Le contrôle cohérent des centres NV fournit une confirmation supplémentaire que des spins électroniques sont manipulés. Ainsi, des mesures résolues en temps sont nécessaires, tant pour l'application de pulses micro-ondes et laser que pour la détection. En effet, en appliquant le pulse micro-ondes entre un pulse d'initialisation et de lecture, l'état du NV est préparé, puis manipulé sans être réinitialisé par le laser comme précédemment. De plus, le contraste de la mesure est augmenté en utilisant une détection résolue en temps.



**FIGURE 3.9** Gauche : Oscillations de Rabi à champ nul. Droite : signal ODMR correspondant à l'application d'un pulse  $\pi$  (bleu) et  $2\pi$  (rouge)

### 3.4.1 Oscillations de Rabi

D'abord, le montage présenté à la figure 2.5 est utilisé à température pièce et à champ nul pour obtenir les oscillations de Rabi. Les pulses lasers d'initialisation (durée  $20 \mu\text{s}$ ) et de lecture (durée  $25 \mu\text{s}$ ) ont une séparation fixe à  $8 \mu\text{s}$  (voir figure 3.9) afin que l'intensité intégrée par la porte du boxcar demeure constante. Les micro-ondes de durée variable sont appliquées entre les deux pulses laser et l'état des centres NV est mesuré par le boxcar en alignant la porte intégratrice de  $300 \text{ ns}$  au début du pulse de lecture. La figure 3.9 montre les oscillations de Rabi acquises pour des micro-ondes à  $2.87 \text{ GHz}$ . Les oscillations persistent jusqu'à  $8 \mu\text{s}$  avec une fréquence de Rabi de  $0.66 \text{ MHz}$  et leur visibilité décroît rapidement. En effet, à champ magnétique nul les quatre orientations NV possibles se superposent pour une même fréquence. Comme le champ micro-ondes est appliqué à un différent angle par rapport aux axes NV, leur fréquence de Rabi le sera également. De plus, un ensemble de centres NV est sondé, lesquels sont soumis à un gradient de champ micro-ondes, induisant une distribution de fréquences d'oscillation. La superposition des oscillations de Rabi des différentes orientations combinée au moyennage sur plusieurs centres NV combiné au temps de décohérence  $T_{2Rabi}$  provoque la perte rapide de visibilité de la figure 3.9. Le spectre ODMR pour un temps équivalent à un pulse  $\pi$  (point bleu) possède une structure particulière par rapport à un pulse  $2\pi$ . Composé de quatre pics, il ne peut être expliqué uniquement par l'interaction hyperfine à trois pics.

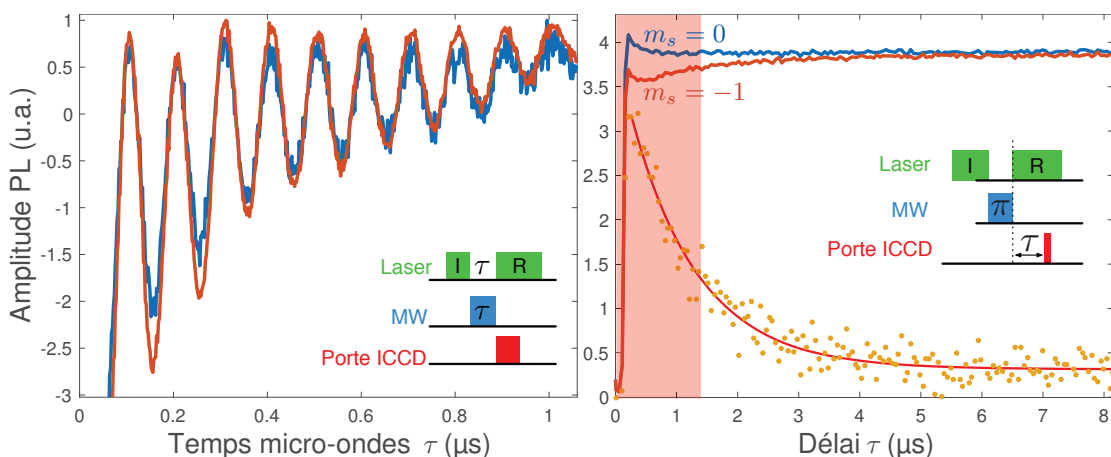


**FIGURE 3.10** Dépendance en puissance des oscillations de Rabi. La fréquence de Rabi est proportionnelle à l'amplitude micro-ondes.

Cependant, la projection du champ micro-ondes étant différente pour chacune des orientations NV, un pulse  $\pi$  n'est pas équivalent pour toutes les classes NV. Ainsi, le contraste des raies de chacune des orientations varie. De plus, la contribution du stress cristallin dans l'Hamiltonien (terme E de l'équation 1.2) sera différente pour les différentes orientations NV. La décroissance rapide des oscillations est reliée à la combinaison des oscillations de Rabi de fréquence distincte pour chacune des orientations.

### 3.4.2 Dépendance en puissance

L'expérience de Rabi pour différentes puissances d'excitation micro-ondes est présentée à la figure 3.10. La fréquence des oscillations augmente avec la puissance, comme le montre la fréquence de Rabi extraite des courbes au panneau de droite de la figure 3.10. Le lissage linéaire de la fréquence de Rabi en fonction de l'amplitude micro-ondes démontre le comportement attendu  $\Omega_R \propto \sqrt{P}$ , comme présenté à la figure 1.4 de la théorie. Ainsi, combiné avec les preuves des autres sections, nous pouvons affirmer hors de tout doute que les spins électroniques des centres NV dans le diamant sont manipulés de façon cohérente.



**FIGURE 3.11** Oscillations de Rabi sur caméra ICCD moyennées sur un pixel (courbe bleue) ou 100 pixels (courbe rouge) (gauche) et dynamique de relaxation de spin (droite). Le contraste optimal est trouvé en balayant la porte de la caméra (50 ns de largeur) durant le pulse de lecture pour les deux états de spin. La différence de signal (multiplié par 8) en jaune montre que le contraste optimal entre les états est atteint pour une porte de largeur  $1.25 \mu\text{s}$  (bande rouge).

### 3.4.3 Lecture de l'état

L'expérience de Rabi est répétée à l'aide d'une caméra ICCD (Intensified CCD) qui possède une photocathode devant le capteur CCD pour amplifier le signal sur demande en appliquant une tension sur l'intensifieur. La figure 3.11 montre les oscillations de Rabi en champ magnétique obtenues à la caméra pour une porte ICCD de  $1 \mu\text{s}$  et une moyenne sur 10 000 expériences par point. L'asymétrie des oscillations de Rabi est un artefact qui est dû à un niveau de base qui varie avec le temps d'acquisition total sur la caméra. Les pulses lasers se séparent avec la durée du pulse micro-onde. Puisque le détecteur est uniquement illuminé lors de l'activation de la porte ICCD, on peut se permettre d'accorder le délai entre les pulses laser d'initialisation et de lecture avec le temps de pulse micro-ondes, sans affecter le niveau de signal de fond.

Afin de caractériser la dynamique d'émission des centres NV en fonction de l'état de spin et d'optimiser le contraste des raies, la porte d'intégration de la ICCD est fixée à 50 ns (voir figure 3.11). Puis le délai de la porte à l'intérieur du pulse laser de lecture est varié pour une préparation d'états de spin  $m_s = 0, -1$ . Pour l'état

$m_s = -1$ , un pulse  $\pi$  de 180 ns est appliqué avant la lecture et un pulse non résonant est appliqué pour demeurer dans l'état  $m_s = 0$ . Dans les deux cas (courbes rouge et bleue de la figure 3.11b), la dynamique temporelle est décomposée selon deux phases. Pour l'état  $m_s = 0$ , l'intensité initiale élevée est due à la transition radiative rapide de 16 ns [86] et décroît à une valeur moyenne de 3.7, dû au couplage non-nul (de l'ordre de 10%) avec l'état singulet métastable (qui est non radiatif). Pour l'état  $m_s = -1$ , la croissance initiale est due à une recombinaison radiative rapide ( $t \approx 16$  ns), suivie d'un couplage rapide (20 ns) de haute probabilité (environ 90%) avec l'état singulet. Une fois dans cet état métastable, la relaxation vers  $m_s = 0$  s'effectue avec un temps caractéristique de 300 ns [82].

En soustrayant ces deux courbes pour obtenir le contraste (courbe jaune), un lissage exponentiel du contraste de la forme  $e^{-t/t_0}$  en fonction du temps  $t$  permet de déterminer le temps optimal d'intégration (mesuré cette fois à partir du début du pulse laser de lecture). Pour un signal d'amplitude  $A$  exponentiellement décroissant avec le temps, intégré durant un temps  $t_1$  et soumis à un bruit blanc d'amplitude  $\mathcal{B}$ , l'expression du signal sur bruit SNR est :

$$\text{SNR} = \frac{\text{signal}}{\text{bruit}} \quad \text{bruit} = \frac{\mathcal{B}}{\sqrt{t_1}} \quad \text{signal} = A \frac{\int_0^{t_1} e^{-t/t_0} dt}{\int_0^{t_1} dt} \quad (3.1)$$

L'extremum de cette fonction (point où la dérivée de SNR est nulle) permet de déterminer le temps optimal d'ouverture de la porte de la camera ICCD. Cette valeur est donnée par  $t_1 = 1.25t_0$ , soit  $1.25 \mu\text{s}$ . Cette largeur de porte est représentée par une bande rouge au graphique 3.11.





## Chapitre 4

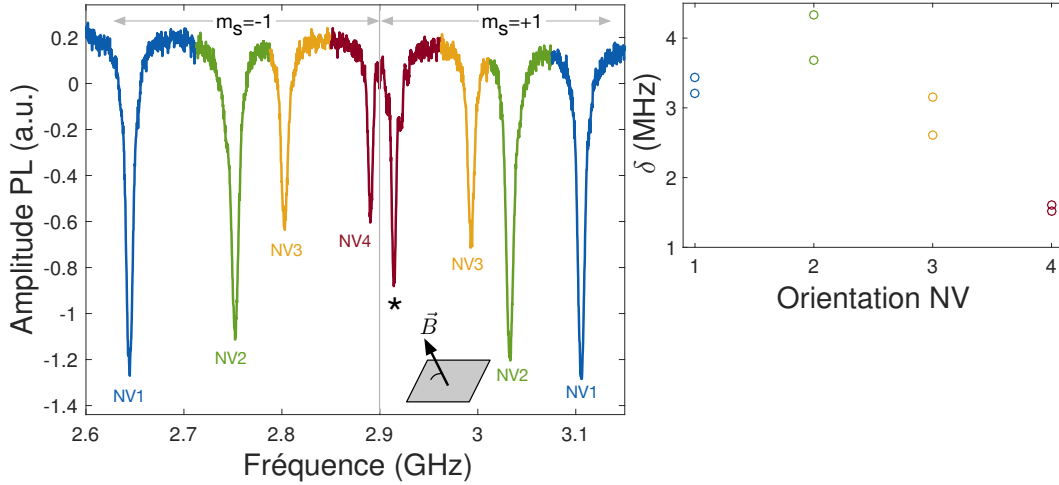
# Magnétométrie quantique

Sous l'effet d'un champ magnétique, les raies de résonance de spin se séparent en paires de pics, dues aux différentes orientations sondées des centres NV. En appliquant un champ micro-ondes dans une direction telle que l'amplitude de ce champ soit différente pour chacune des paires de pics, la dynamique de spin permet d'associer aux raies de résonance les orientations cristallines des centres NV. Ainsi, l'amplitude et l'orientation du champ magnétique peuvent être déduites par cette nouvelle technique de mesure de champs vectoriels sans avoir à soumettre l'échantillon magnétique à un petit champ supplémentaire.

### 4.1 Résonance de spin en champ magnétique

---

Pour un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon (dont la surface correspond à un plan (100)), la projection du champ selon l'axe NV est équivalente pour toutes les orientations NV. C'est avec cette configuration que nous avons été en mesure de déterminer le facteur gyromagnétique des centres NV à la section 3.3. En ajustant l'angle du champ magnétique externe (figure 4.1), la dégénérescence des orientations NV est levée les rendant toutes visibles. Les raies de résonance détectées optiquement passent de deux pics correspondant aux états de spin  $m_s = \pm 1$  à quatre paires de pics (identifiés par  $NV_{1-4}$ ). On remarque que la largeur des raies  $\delta$  varie en fonction de l'orientation sondée. Pour l'orientation  $NV_4$ , associée à



**FIGURE 4.1** Raies de résonance détectées optiquement en champ magnétique (généralisé par un aimant permanent). Quatre paires correspondant aux orientations NV sont distinguables (composantes de champ magnétique distinctes), ceux à plus basse (haute) énergie étant associés à  $m_s = -1$  ( $m_s = +1$ ). Étoile : fréquence choisie pour les oscillations de Rabi de la section 4.2. Droite : largeur à mi-hauteur  $\delta$  des raies.

l'orientation la plus perpendiculaire au champ magnétique (la séparation de pics  $m_s = \pm 1$  est la plus petite), la largeur à mi-hauteur des tri-Lorentziennes diminue d'environ 3.5 à 1.5 MHz. Pour cet angle de champ, les fluctuations de champ  $\vec{b}(t)$  induites la polarisation du bain de spins électroniques qui modifient le champ effectif  $\vec{B}' = \vec{B} + \vec{b}(t)$  de l'Hamiltonien 1.2 affectent peu les centres  $NV_4$  puisque  $\vec{b}(t)$  est presque perpendiculaire à l'axe  $NV_4$ . De ce fait, le terme de l'Hamiltonien  $\vec{b}(t) \cdot \vec{NV}$  devient nul, réduisant la largeur de raie de résonance [119]. Ce résultat est propre aux échantillons de diamant fortement dopés contenant des centres ( $S = 1/2$ ) couplés aux spins nucléaires environnant de  $^{14}\text{N}$  ( $S = 1$ ). Pour des échantillons ultrapurs (type IIa) avec des centres NV uniques l'opposé est observé : le temps de cohérence est réduit pour un angle de  $90^\circ$ . En effet, la décohérence est dominée par l'interaction hyperfine entre les spins nucléaires de  $^{13}\text{C}$  à proximité du centre NV, qui est nulle pour  $m_s = 0$ . En appliquant un champ perpendiculaire à l'axe NV, l'état passe de  $m_s = |0\rangle$  à  $m_s = |\pm\rangle$ , rendant possible l'interaction hyperfine avec le  $^{13}\text{C}$  de spin 1/2.

Afin de reconstruire le champ vectoriel, le champ doit être mesuré selon trois directions. Cette fonction est accomplie par les quatre orientations NV possibles qui

possèdent une séparation Zeeman  $E_{Zi} = |\vec{B}| \cos \theta_i$  distincte. Ainsi, en identifiant les paires de la figure 4.1 par rapport aux axes cristallographiques NV, le champ magnétique vectoriel peut être retrouvé. À priori cette association permet vingt-quatre solutions de champ vectoriel, qui peut être éliminée en appliquant un champ magnétique externe supplémentaire selon les différents axes NV. Alternativement, l'évolution de la position des raies sous une variation d'amplitude de champ magnétique (i.e. figure 3.7) peut être décrite par un modèle Hamiltonien incluant l'angle. De telles procédures sont fastidieuses tout en affectant l'échantillon magnétique à l'étude. On note également qu'à temps de pulse micro-onde fixe, l'amplitude du pic de résonance est distincte pour les paires de raies de résonance, ce qui indique que la dynamique de spin est différente pour chacune des orientations (voir figure 4.1). Cet effet est utilisé pour substituer la procédure d'identification d'orientations cristallines conventionnelle par une nouvelle technique basée sur la mesure de fréquence de Rabi de chacune des raies de résonance.

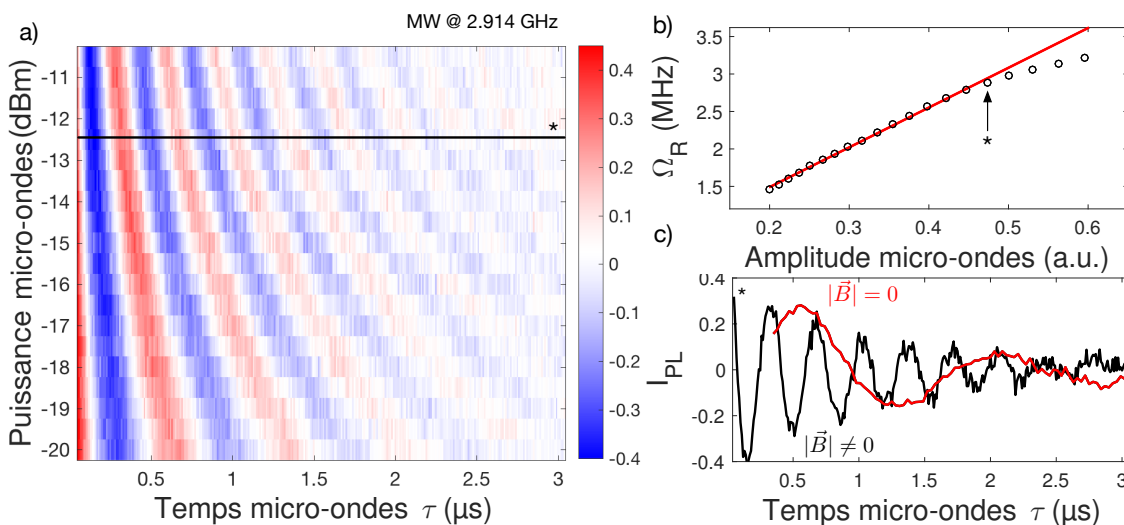
## 4.2 Oscillations de Rabi en champ magnétique

---

La dépendance en puissance des oscillations de Rabi à champ nul présentée à la figure 3.10 est moyennée sur toutes les orientations de centres NV. Comme l'orientation du champ micro-ondes est inconnue, le peuplement des états de spin associés aux résonances des différents centres NV oscillent à des fréquences distinctes ce qui peut réduire la visibilité des oscillations de Rabi. En répétant cette expérience en champ magnétique d'orientation non-spécifique, on s'assure de ne mesurer que la contribution d'une orientation NV à la fois. Les oscillations de Rabi sont acquises en fixant la fréquence de l'excitation micro-ondes à la position du pic à 2.914 GHz (\*) de la figure 4.1 et en balayant la largeur du pulse micro-ondes. Puis, les oscillations sont mesurées en fonction de la puissance micro-ondes. La fréquence de Rabi est extraite du lissage des courbes selon l'expression d'un sinus amorti :

$$I_{PL} = y_0 + Ae^{-t/T_{2Rabi}} \sin(2\pi\Omega_R t + \phi) \quad (4.1)$$

Les fréquences de Rabi ainsi extraites sont tracées en fonction de l'amplitude du champ micro-ondes à la figure 4.2b. Ce graphique montre bien la dépendance



**FIGURE 4.2** a) Dépendance en puissance de la fréquence de Rabi sous un champ magnétique d'orientation quelconque (de projection distincte pour les orientations NV). La fréquence est fixée à 2.914 GHz et la largeur du pulse micro-ondes est balayée pour un délai interpulse laser de 3  $\mu$ s. \* : puissance utilisée pour les oscillations de Rabi en c). b) Fréquence de Rabi en fonction de l'amplitude micro-ondes (extrait de a). c) Mesures d'oscillations de Rabi obtenues pour champ magnétique non nul (courbe noire) et sans champ (courbe rouge).

attendue de  $\Omega_R \propto A_{MW}$  où  $A_{MW}$  est l'amplitude micro-ondes appliquée. On note une saturation de la fréquence de Rabi à environ 3.3 MHz à forte amplitude du champ micro-ondes, point où l'amplificateur micro-ondes a une puissance en sortie qui sature. Cette fréquence correspond à un champ oscillant selon la direction  $x$  de  $H_R = 164 \mu$ T. Pour l'observation des oscillations Rabi de la figure 4.2c, la puissance est fixée avant la saturation de la fréquence de Rabi à la figure 4.2b. À cette puissance, l'enveloppe de l'amplitude des oscillations de Rabi en champ et en absence de champ (acquises sur deux circuits micro-ondes différents) suivent une loi de décroissance exponentielle avec la largeur des impulsions micro-ondes. Le contrôle cohérent de systèmes à deux niveaux peut également être démontré par la mesure des chevrons de Rabi, comme montré à la figure 1.4 de la théorie.

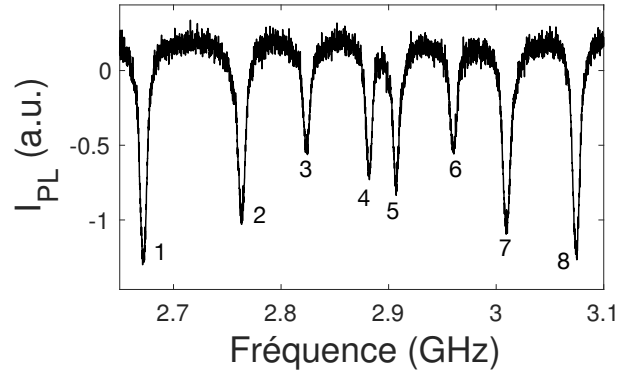
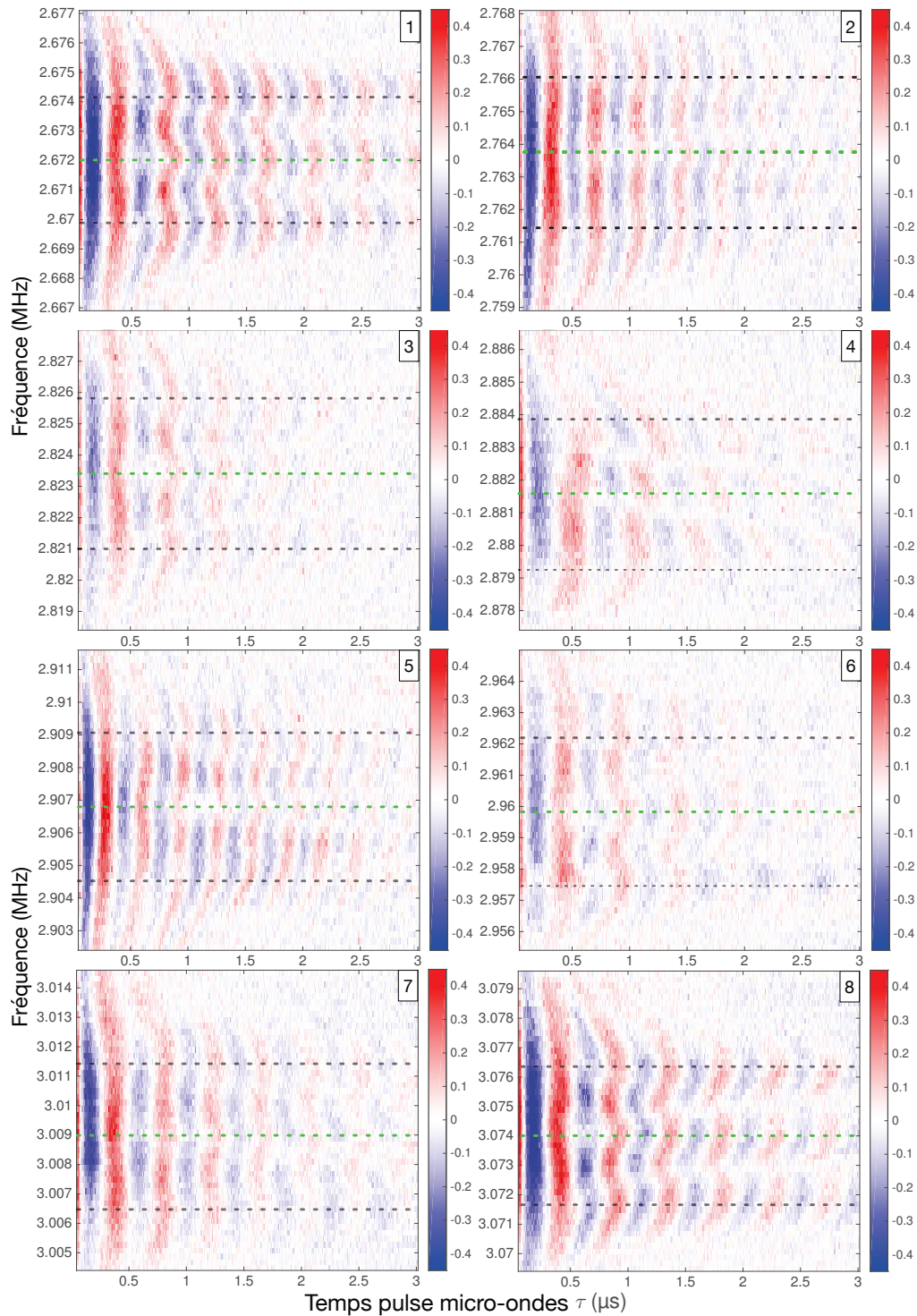


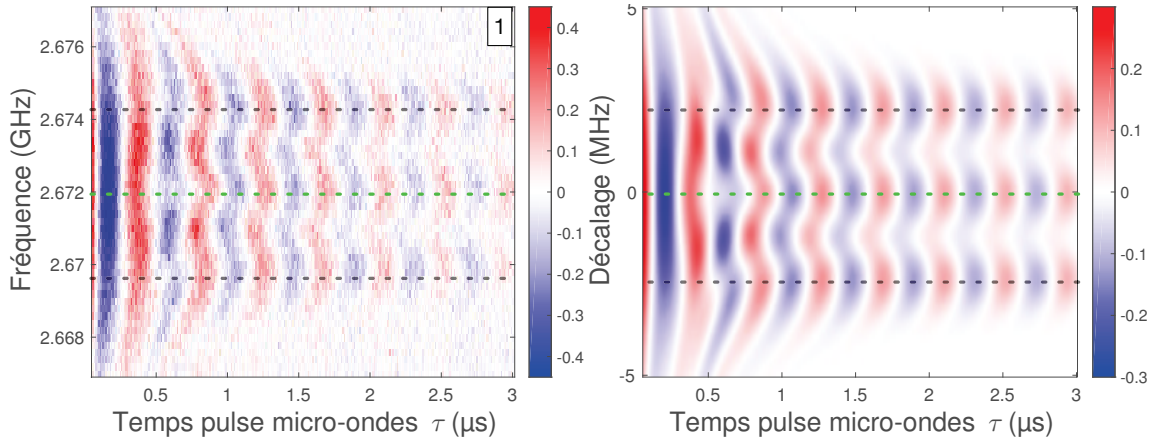
FIGURE 4.3 Raies de résonance détectées optiquement pour les chevrons de Rabi.

### 4.3 Chevrons de Rabi

Les chevrons de Rabi permettent de déterminer expérimentalement la fréquence de Rabi  $\Omega_i$  à la fréquence de la position centrale de la résonance de spin  $\omega_i$ . Pour obtenir les chevrons, l'expérience de Rabi est menée à puissance micro-onde fixe et la fréquence de ces ondes est variée autour de la valeur centrale de chacun des 8 pics de résonance de spin de la figure 4.3. Les chevrons de la figure 4.4 possèdent une fréquence de Rabi différente à la position centrale de leur résonance spécifique car la composante perpendiculaire du champ micro-onde par rapport à l'axe NV est distincte. On remarque aussi que la forme typique de chevron tel que présenté à la figure 1.4 est complexifiée par l'apparition de lignes blanches triangulaires, délimitant des changements de phase dans les oscillations de Rabi. Pour expliquer ce comportement, le pic à 2.672 GHz est modélisé selon l'équation 1.20 pour une distribution de champ nucléaire gaussienne donnée par  $P(x) = [P_+(x) + P_-(x) + P_0(x)]/3$ . En fonction du décalage en fréquence, les oscillations de Rabi sont moyennées numériquement sur la distribution, avec les paramètres  $b = 0.5$  MHz,  $\gamma = 2.3$  MHz et  $A_{\parallel} = 2.3$  MHz. Le résultat théorique illustré à la figure 4.5 reproduit les variations de phase des chevrons. Comme à la figure 1.7, les lignes blanches sont dues à l'interférence destructive entre les oscillations de Rabi des distributions de probabilités hyperfines (de phase différente pour  $m_I = 0, \pm 1$ ). L'excellent accord entre l'expérience et la théorie met en évidence le rôle du spin nucléaire de l'azote 14 comme principal acteur de la décohérence. Ainsi, l'approximation de n'inclure que le spin nucléaire et de négliger les interactions dipolaires avec les autres spin électroniques



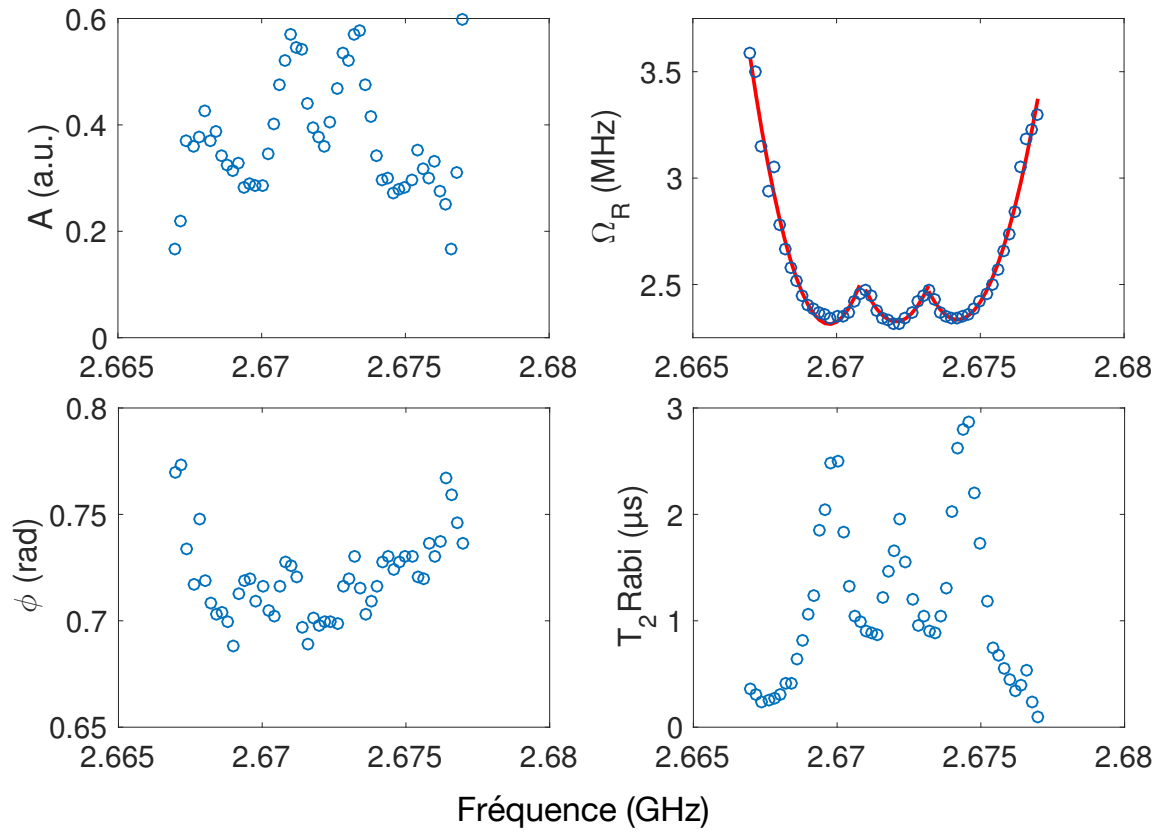
**FIGURE 4.4** Encarts 1-4 (5-8) : chevrons de Rabi pour les branches  $m_s = -1$  ( $m_s = +1$ ) de la figure 4.3. La ligne verte (grises) est tracée à la fréquence de résonance  $\Omega_i$  (au décalage hyperfin de 2.3 MHz). La moyenne des oscillations est soustraite aux données expérimentales et théoriques ligne par ligne.



**FIGURE 4.5** Expérience (théorie) à gauche (droite) pour un des pics de la paire  $NV_1$  sous interaction hyperfine avec  $^{14}\text{N}$ . Paramètres de la simulation :  $b = 0.5$  MHz,  $\gamma = 2.35$  MHz et  $A_{\parallel} = 2.3$  MHz. Ligne verte (grises) à fréquence résonante  $\Omega_1$  (décalage hyperfin  $\pm A_{\parallel}$ ). La moyenne des oscillations est soustraite ligne par ligne aux données expérimentales et théoriques.

présents dans le diamant (théorie de la section 1.3) est valide pour un ensemble de spins et en général pour les expériences d’oscillations de Rabi de centres NV.

Les paramètres extraits d’un lissage avec l’équation 4.2 du chevron #1 sont résumés à la figure 4.6. Pour le cas à un chevron sans interaction hyperfine (préfacteur de l’équation 1.6) on s’attend à une amplitude maximale à la position centrale de la résonance. Or expérimentalement l’amplitude est plutôt maximale entre les fréquences  $\omega_i \pm A_{\parallel}$  et  $\omega_i$ , dû à la superposition des amplitudes des oscillations de Rabi. La fréquence de Rabi, tel qu’attendu, est minimale lorsqu’en résonance à  $\omega_i \pm A_{\parallel}$  et  $\omega_i$  et augmente de façon quadratique (voir figure 4.6) avec le décalage en fréquence en dehors de l’intervalle  $\omega_i \pm A_{\parallel}$ . On remarque également que pour une fréquence entre  $\omega_i + A_{\parallel}$  et  $\omega_i - A_{\parallel}$ , la variation maximale de la fréquence de Rabi est de 10%. La phase  $\phi$  du sinus (cosinus), normalisée par rapport à la période est de  $0.7\pi$  ( $0.3\pi$ ), près de la valeur observée pour les qubits de spin dans le GaAs [89], indiquant que le déphasage est dû au spin nucléaire  $^{14}\text{N}$ . Le temps de décohérence Rabi ( $T_{2Rabi}$ ) suit un comportement opposé à l’amplitude : en résonance avec  $\omega_i \pm A_{\parallel}$  et  $\omega_i$ ,  $T_2$  est long et décroît avec le décalage en fréquence, comme attendu des relations 1.25 et 1.26.



**FIGURE 4.6** Paramètres extraits des chevrons de Rabi  $NV_1$ , où  $A$  est l'amplitude du lissage de l'équation 4.2,  $\Omega_R$  la fréquence de Rabi,  $\phi$  le déphasage normalisé par la période et  $T_{2Rabi}$  le temps de cohérence Rabi. Lignes rouges : lissage quadratique de la fréquence de Rabi.



## 4.4 Magnétométrie vectorielle

---

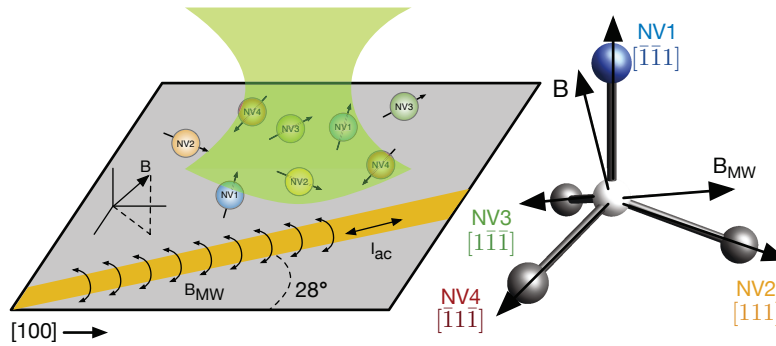
Pour réaliser une mesure vectorielle du champ magnétique, le champ doit être mesuré selon 3 orientations NV minimalement (voir section 1.4.3). La structure tétragonale des différents axes NV permet cette mesure, se traduisant par l'apparition de quatre paires de pics aux figures 4.1, 4.3. Or, en mesurant les raies de résonance l'association des orientations NV possibles aux raies de résonance n'est pas possible directement et admet 24 combinaisons d'orientations. Typiquement, un champ statique connu est appliqué selon les différentes orientations et les raies associées par leur déplacement en fréquence. Alternativement, comme montré par les chevrons de Rabi de la section 4.3, les oscillations de Rabi pour chaque orientation peut être distincte, à condition qu'un champ micro-ondes connu et de composants distincts soit appliqué. Alors, la procédure d'association des fréquences de Rabi et des orientations cristallines est effectuée selon 4 étapes :

1. Extraire les fréquences centrales des raies de résonance et leur fréquence de Rabi
2. Calculer le vecteur unitaire de champ micro-ondes  $\hat{B}_{MW}$  produit par le ruban à la profondeur de sonde
3. Trouver la combinaison d'orientations qui minimise la somme du carré des différences entre la fréquence de Rabi attendue et celle mesurée
4. Calculer le vecteur de champ magnétique selon l'équation 1.32

Les valeurs de fréquences de Rabi jouant un rôle central dans la procédure, leur valeur doit bien être déterminée. Comme cela est observé à la figure 4.4, certaines paires de pics ne possèdent pas la même fréquence de Rabi pour les états  $m_s = \pm 1$ . La moyenne des fréquences sera utilisée, choix qui sera motivé par le calcul des forces de transition de la section 4.4.3.

### 4.4.1 Choix du champ micro-ondes connu

Jusqu'ici les micro-ondes ont été appliquées à l'aide du passage d'un courant dans un micro-ruban orientée parallèlement à l'un des côtés du diamant. Selon le fournisseur *Element Six*, les faces sont coupées au laser selon la famille de directions

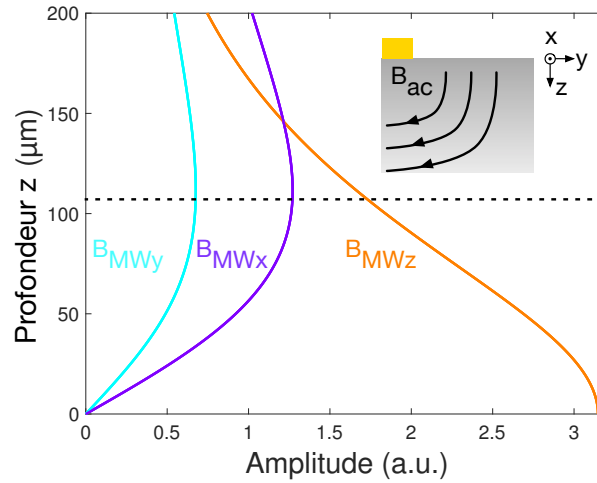


**FIGURE 4.7** Configuration des micro-ondes et du champ magnétique anisotrope par rapport aux orientations NV. Gauche : trace micro-ondes orientée à 28 degrés des côtés de l'échantillon de diamant (faces selon  $[100]$ ). L'illumination laser excite les classes  $NV_{1-4}$  de l'ensemble de centres NV. Droite : différentes orientations NV possibles selon la structure tétragonale ainsi que l'orientation du champ micro-ondes  $B_{MW}$  calculé. L'orientation du champ  $B$  est celle déterminée à la section 4.4.

$\langle 100 \rangle$ . De ce fait, une des composantes du vecteur  $\vec{B}_{MW} = (B_{MWx}, B_{MWy}, B_{MWz})$  est nulle tandis que les deux autres composantes sont égales. Par conséquent, cette configuration ne permet pas de distinguer toutes les orientations NV, alignés selon  $[111]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[11\bar{1}]$ . En effet, dans ce cas seulement deux des trois composantes des orientations NV sont sondées, qui sont alors indistinguables pour la reconstruction vectorielle du champ. Pour pallier à ce problème, nous avons proposé l'utilisation d'un micro-ruban micro-ondes orientée à un angle de  $28^\circ$  par rapport à la direction  $[100]$  afin de bien distinguer chacune des orientations NV. Noter que le choix de cet angle est arbitraire : d'autres angles permettraient d'obtenir une meilleure séparation des composants de  $\vec{B}_{MW}$  pour une profondeur et position donnée par rapport au ruban micro-ondes.

#### 4.4.2 Oscillations de Rabi des différentes orientations NV

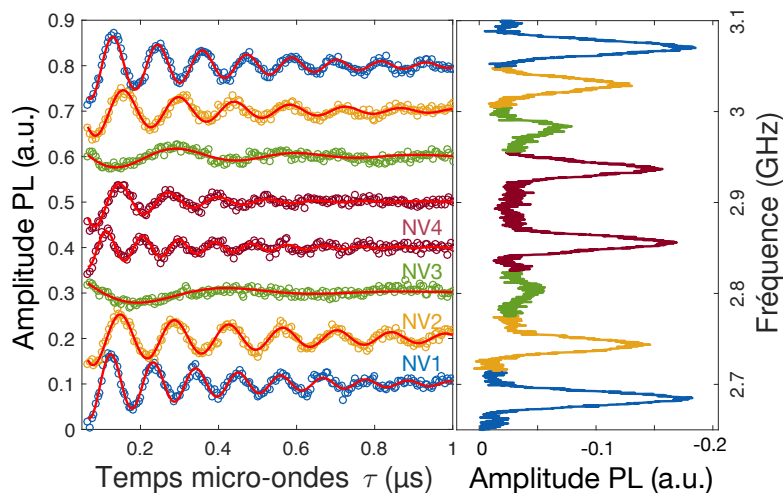
Le ruban micro-ondes de  $5.8 \mu\text{m}$  de largeur et  $200 \text{ nm}$  d'épaisseur ( $20/180 \text{ nm}$  Ti/Au) ainsi orienté est défini par photolithographie. Tel que simulé dans la routine *Radia* de *Mathematica*, l'angle de  $28^\circ$  fournit une projection du champ micro-ondes non nulle selon les divers axes NV et des composantes distinctes au niveau du plan focal du laser (mode confocal), qui est situé à une profondeur de  $105 \mu\text{m}$  sous la



**FIGURE 4.8** Composantes du champ micro-ondes  $B_{MWx}$ ,  $B_{MWy}$ ,  $B_{MWz}$  en fonction de la profondeur pour une ligne à  $28^\circ$  dans le plan. Les composantes sont calculées par Radia au point de sonde des mesures de fréquences de Rabi de la section 4.4.2.

surface de l'échantillon. Le choix de la profondeur de sonde est essentiel afin que le champ micro-ondes ne varie pas de façon substantielle sur tout le volume confocal sondé. Dans le cas contraire, les signaux des oscillations de Rabi de fréquences légèrement différentes se moyennent, provoquant une perte de visibilité de ces oscillations. La figure 4.8 montre l'amplitude des composantes cartésiennes du champ micro-ondes en fonction de la profondeur pour une distance de  $146 \mu\text{m}$  entre le point de sonde et le ruban micro-ondes. En se plaçant à  $105 \mu\text{m}$  de profondeur,  $B_{MWx}$  et  $B_{MWy}$  sont constants sur le volume confocal sondé de  $3 \mu\text{m}^3$  (environ 60 NV sondés). À noter que les oscillations de Rabi de l'ensemble des centres NV ne peuvent être effectuées près de la surface et en proximité du ruban micro-ondes dû à ce moyennage des signaux d'oscillations de Rabi. Cette importante contrainte peut être levée en utilisant une géométrie de ruban différente ou encore des couches minces de centres NV implantés près de la surface, tel qu'utilisées pour la magnéto-métrie haute sensibilité [120, 112].

Comme précédemment, un champ magnétique à mesurer est généré par des aimants permanents externes à l'échantillon afin de distinguer les différents raies des NV. La fréquence micro-ondes est fixée à la position centrale de chacun des pics de la figure 4.9 pour acquérir leurs oscillations de Rabi. Comme attendu, les



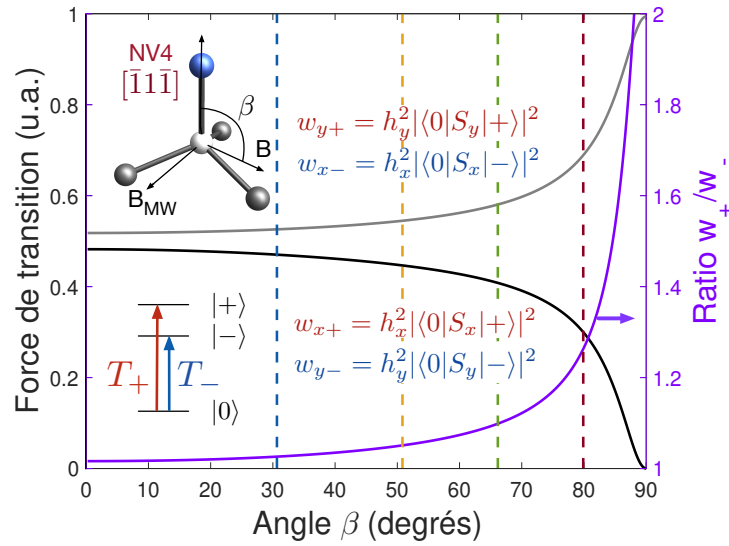
**FIGURE 4.9** Courbes des oscillations de Rabi pour chacune des raies du spectre de résonance de droite.

fréquences de Rabi sont distinctes (figure 4.9) et les orientations  $NV_{1-2}$  possèdent une fréquence d'oscillation similaire pour les branches  $m_s = \pm 1$  (ratio d'environ 1). Le ratio des fréquences de Rabi pour la paire de pics  $NV_3$  est de 0.8(1). L'écart par rapport à un ratio unitaire est attribué à la faible visibilité des oscillations qui résulte en une grande erreur sur les fréquences de Rabi extraites. Les courbes de faible fréquence de Rabi sont caractéristiques d'un faible champ micro-ondes perpendiculaire à l'axe NV.

Un comportement inattendu est observé pour  $NV_4$  : le ratio des fréquences de Rabi atteint 1.37(7) (voir tableau 4.4.2). Ce ratio élevé est expliqué par le degré de mixage des états  $m_s = 0, \pm 1$  qui devient important lorsque l'angle  $\beta$  du champ externe par rapport à l'axe NV s'approche de  $90^\circ$ , modifiant les états propres de  $m_s = |0\rangle, |\pm 1\rangle$  à  $m_s = |\pm\rangle$ . Cet effet est quantifié à la prochaine section en calculant les forces de transition en fonction de l'angle du champ magnétique. Ces forces, proportionnelles à la fréquence de Rabi, nous permettent de comprendre l'asymétrie des fréquences de Rabi pour la paire  $NV_4$ .

Pic	Fréquence centrale MHz		$\Delta_i$ MHz	Fréquence de Rabi MHz			Ratio
	$ -\rangle$	$ +\rangle$		$ -\rangle$	$ +\rangle$	Moyenne	
1	2683.3(7)	3071.7(7)	388(1)	9.19(4)	8.73(4)	9.00(4)	1.05(3)
2	2743.7(7)	3029.7(7)	286(1)	7.20(4)	7.03(6)	7.12(5)	1.02(5)
3	2803(2)	2986(2)	183(4)	2.2(1)	3.3(1)	2.5(1)	0.7(1)
4	2857(1)	2936(1)	79(2)	10.8(1)	7.9(1)	9.4(1)	1.37(7)

**TABLE 4.1** Fréquences de Rabi et fréquences centrales pour les états  $m_s = |\pm\rangle$  pour le spectre de résonance de la figure 4.9. Le ratio des fréquences de Rabi associées aux transitions  $T_+$ ,  $T_-$  et la moyenne de ces fréquences est utilisée pour identifier les orientations cristallines des NV.



**FIGURE 4.10** Forces de transition d'état de spin en fonction de l'angle du champ magnétique  $\beta$  pour les transitions  $T_+$ ,  $T_-$ , pour  $h_x = h_y = 1$ . Courbe mauve : ratio de forces de transition  $w_+/w_-$  tenant en compte l'orientation des micro-ondes appliquées, soit  $B_{MWest}(-105 \mu m)$ . Les traits pointillés correspondent aux angles des différentes orientations de NV mesurés par rapport à l'axe du champ B.

## 4.4.3 Forces de transition

À la section 1.2.4, la force de transition a été dérivée en fonction de l'angle du champ magnétique externe. La force totale est :

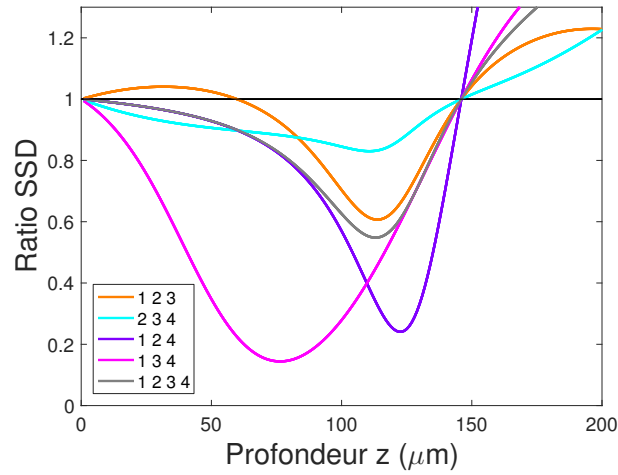
$$w_{0 \rightarrow \pm} = \sqrt{w_{x\pm} + w_{y\pm} + w_{z\pm}} \quad (4.2)$$

où

$$w_{x\pm} = h_x^2 |\langle 0 | S_x | \pm \rangle|^2 \quad w_{y\pm} = h_y^2 |\langle 0 | S_y | \pm \rangle|^2 \quad w_{z\pm} = h_z^2 |\langle 0 | S_z | \pm \rangle|^2 \quad (4.3)$$

Dû à la symétrie de  $S_z$ , l'élément  $T_z$  est non-nul uniquement pour la transition  $|\Psi_i\rangle = |-1\rangle$  à  $|\Psi_f\rangle = |+1\rangle$ . La fréquence de cette transition est donnée par l'énergie Zeeman  $E_z = g\mu_b |\vec{B}|$  dont la fréquence (inférieure à 0.5 GHz) est éloignée des transitions  $|\Psi_i\rangle = |0\rangle$  à  $|\Psi_f\rangle = |+1\rangle$  et  $|\Psi_i\rangle = |0\rangle$  à  $|\Psi_f\rangle = |-1\rangle$ . Ainsi, comme cette transition n'est pas excitée par les micro-ondes, le taux de transition total est  $w_{\pm} = w_{x\pm} + w_{y\pm}$ . Pour un champ à un angle  $\beta$  de l'axe NV, les états propres tels qu'introduits à l'équation 1.11 ne sont plus  $|0\rangle, |\pm 1\rangle$  mais plutôt ceux de l'équation 1.10. Comme l'état  $|\pm\rangle$  se couple préférentiellement aux matrices de spin  $S_x$  et  $S_y$ , les taux de transition pour ces nouveaux états diffèrent lorsque  $B_{MWx} \neq B_{MWy}$ , où le champ micro-ondes est  $\hat{B}_{MW} = (B_{MWx}, B_{MWy}, B_{MWz})$ . Noter que la grandeur de ce vecteur de champ est unitaire, de sorte que le taux de transition total est égal à un. Ces taux en fonction de l'angle  $\beta$  sont illustrées à la figure 4.10, pour un champ micro-ondes orienté selon le vecteur unitaire  $\hat{B}_{MW} = (0.297, -0.558, -0.775)$  et pour un champ cristallin de  $E = 4$  MHz. Les composantes du champ micro-ondes sont calculées par le module *Radia* de *Mathematica*, en tenant compte de la géométrie du micro-ruban pour la résonance de spin et la profondeur de sonde optique évaluée à  $105 \pm 5 \mu\text{m}$ . Lorsque l'angle du champ magnétique approche de  $90^\circ$ , le ratio  $T_+/T_-$ , proportionnel au ratio des fréquences de Rabi, augmente rapidement vers 2. En particulier, le ratio de 1.37 correspond (selon le calcul de l'équation 4.2) à un angle de  $\beta_4 = 81 \pm 2^\circ$  entre l'axe NV et le champ magnétique externe. Comme l'énergie Zeeman pour  $NV_4$  est

$$E_Z = |\vec{B}| |N\vec{V}_4| \cos \beta_4 \gamma_e / \pi = 71.4 \pm 2 \text{ MHz}$$



**FIGURE 4.11** Validation des orientations NV et du champ magnétique trouvés par les fréquences de Rabi. Le ratio des SSD de l'orientation trouvée sur la deuxième la plus rapprochée en fonction de la profondeur montre la plage de profondeurs valide pour l'algorithme.

on obtient une amplitude du champ de  $7.9 \pm 1.5$  mT. On remarque que le ratio des fréquences Rabi donne une valeur assez imprécise du champ magnétique. À la section suivante, les raies de résonance sont associées aux différentes orientations de NV de façon univoque par une technique de minimisation de l'écart entre les fréquences de Rabi mesurées et celles obtenues pour chacune des combinaison d'orientations possibles. Ainsi, l'incertitude sur la valeur de champ sera diminuée.

#### 4.4.4 Identification des orientations NV

La procédure d'identification des familles  $NV_i$  de raies de résonance repose sur la mesure des fréquence de Rabi dans le cas de l'application d'un champ micro-ondes connu  $B_{MW}$  à un angle distinct pour toutes les orientations  $NV_i$ . Par

$$\vec{NV}_i \cdot \vec{B}_{MW} = |\vec{NV}_i| |\vec{B}_{MW}| \cos(\theta_i)$$

l'angle  $\theta_i$  entre l'orientation  $NV_i$  et  $B_{MW}$  peut être extrait. Puis, la fréquence de Rabi  $\Omega_i$  associée à une raie de résonance spécifique est exprimée par :

$$\Omega_i = \Omega_R \sin(\theta_i)$$

où  $\Omega_R$  est la fréquence de Rabi maximale (obtenue pour  $\vec{B}_{MW} \perp \vec{NV}$ ),  $\theta_i$  est l'angle entre l'axe NV et le champ micro-ondes. Puisque la fréquence de Rabi est maximale pour l'orientation  $NV_4$ , l'angle  $\theta_4$  peut être déterminé en trouvant l'orientation la plus perpendiculaire à  $\vec{B}_{MW}$ , soit  $[11\bar{1}]$  à  $97.4^\circ$ . Ainsi,

$$\Omega_R = \Omega_4 / \sin(\theta_4) = 9.36\text{MHz}$$

L'estimation de  $\Omega_R$  est facultative puisque le paramètre peut être inclu comme un paramètre supplémentaire dans la minimisation de la somme des carrés des différences. À une profondeur  $z$  donnée, cette somme, définie par :

$$\text{SSD} = \sum_i \left[ \sin(\theta(\vec{z})) - \vec{\Omega}_i / \Omega_R \right]^2 \quad (4.4)$$

où le vecteur

$$\theta(\vec{z}) = \arccos(\text{perm} \cdot \hat{B}_{MW}(z)) \quad (4.5)$$

et perm est une matrice (3x3 ou 4x3) des permutations d'orientations et  $\hat{B}_{MW}(z)$  est le vecteur unitaire de champ micro-ondes en fonction de la profondeur  $z$ . La quantité SSD est minimisée pour toutes les 24 combinaisons d'orientation (donc d'angles  $\theta(z)$ ) possibles, avec trois ou quatre fréquences de Rabi formant le vecteur  $\vec{\Omega}_i$  :

$$(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) \quad (\Omega_2, \Omega_3, \Omega_4) \quad (\Omega_1, \Omega_3, \Omega_4) \quad (\Omega_1, \Omega_2, \Omega_4) \quad (\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3, \Omega_4)$$

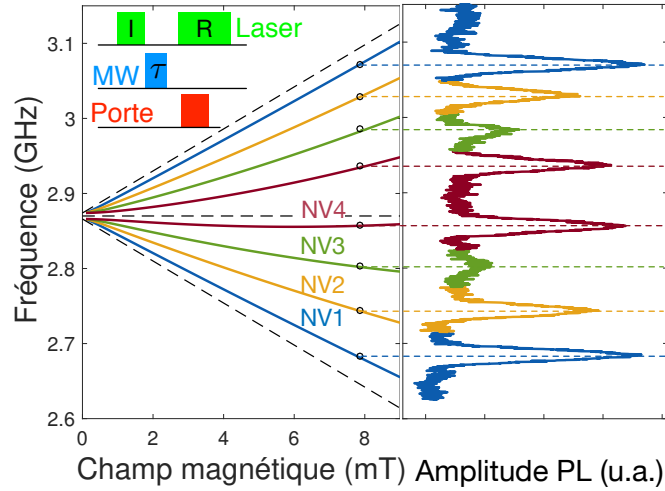
Comme le montre la figure 4.10, les taux de transition  $w_x$  et  $w_y$  des branches  $T_+$ ,  $T_-$  évoluent symétriquement par rapport à  $1/2$ , donc la moyenne des fréquences de Rabi  $\Omega_i = (\Omega_{i+} + \Omega_{i-})/2$  pour les orientations  $NV_i$  est utilisée. La validité de cette approximation est discutée à la section 4.4.6.

Pour tous les ensembles de fréquences de Rabi, la valeur minimale du paramètre SSD pour  $z = -105 \mu\text{m}$  et  $d=146 \mu\text{m}$  du ruban micro-ondes, est obtenue pour la combinaison :

$$NV_1 = [11\bar{1}] \quad NV_2 = [111] \quad NV_3 = [1\bar{1}\bar{1}] \quad NV_4 = [1\bar{1}1]$$

Pour confirmer la stabilité des solutions obtenues, la figure 4.11 montre le SSD de





**FIGURE 4.12** Simulation de l'énergie Zeeman pour toutes les orientations NV à partir du vecteur de champ magnétique calculé.

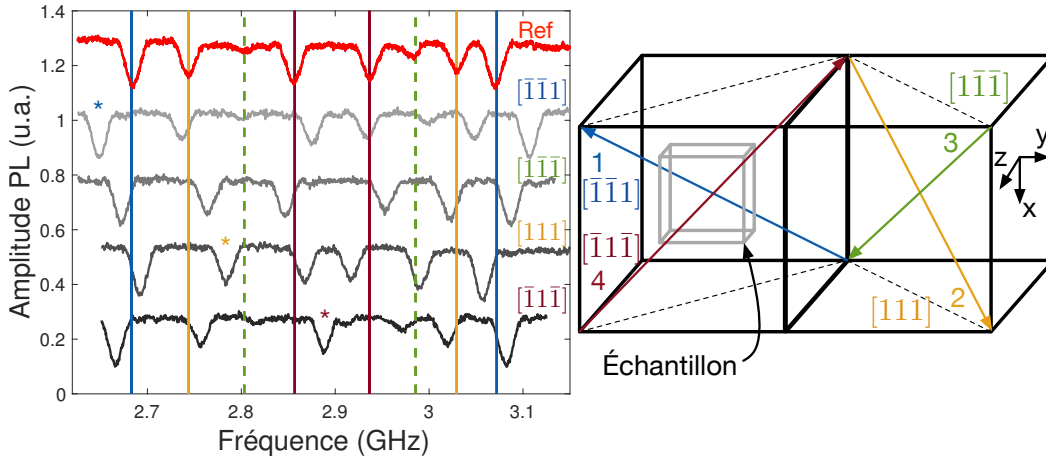
la combinaison trouvée divisé par la deuxième solution minimisant le SSD. On remarque qu'excepté pour la combinaison  $(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3)$ , le ratio SSD est inférieur à 1, ce qui valide la solution trouvée pour la plage de profondeur 0-146  $\mu\text{m}$ , tel qu'attendu par la singularité entre les composants  $B_{MWX}, B_{MWY}$  à  $z=-146 \mu\text{m}$  (voir figure 4.8).

Une fois que l'identification des raies de résonance a été faite, les composantes du champ magnétique peuvent être calculées selon l'équation 1.32 de la théorie [121] :

$$\begin{aligned}
 B_x &= \frac{\gamma_e \sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{2} (\Delta_2 + \Delta_3) \\
 B_y &= \frac{\gamma_e \sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{4} (\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3 - \Delta_4) \\
 B_z &= \frac{\gamma_e \sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{4} (-\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3 + \Delta_4)
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

$$\tag{4.7}$$

où  $\Delta_i$  est l'écart en fréquence des paires de pics  $NV_i$  et  $\frac{\gamma_e}{2\pi} = 28 \text{ MHz/mT}$  est le rapport gyromagnétique de l'électron. Ainsi, le champ magnétique est  $\vec{B} = 7.86 \pm 0.08 \text{ mT}$ , suivant l'orientation  $(0.891, 0.407, -0.203)$ , donc à un angle de  $\beta = 30, 50.8, 66.6, 80.6^\circ$  avec  $NV_{1-4}$ . À partir de l'amplitude et de l'orientation du champ magnétique,

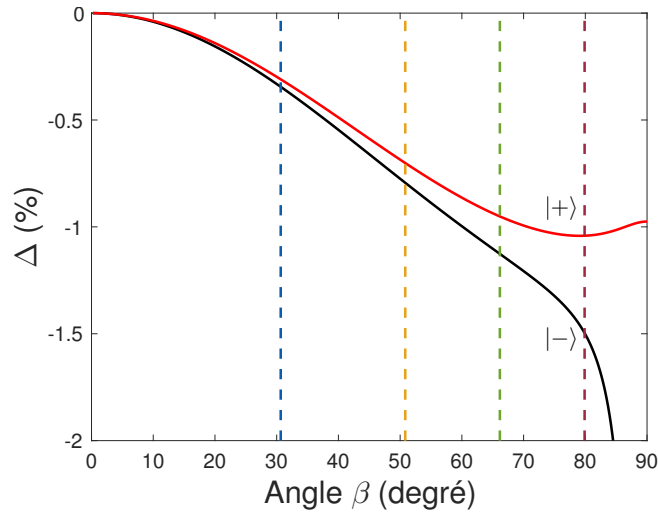


**FIGURE 4.13** Vérification par un champ externe selon les différents axes NV des orientations obtenues par les fréquences de Rabi. Les pics associés à un NV de la courbe à zéro champ (en rouge) sont décalés de 36 MHz (indiqué par \*) lorsque le champ est aligné selon cet axe NV. Lignes colorées : fréquence centrale des pics. Droite : orientation du champ appliqué par rapport à l'échantillon (en gris) selon les orientations du cube, numérotées de 1 à 4. Les faces de l'échantillon sont coupées selon la famille {100}.

les fréquences en fonction du champ pour  $NV_{1-4}$  sont calculées à la figure 4.12. Les fréquences centrales des pics mesurées concordent avec la solution trouvée. L'angle entre  $\vec{B}_{MW}$  et  $NV_{1-4}$  est  $72.7, 126.8, 19.8, 87.4^\circ$ , ce qui explique la fréquence de Rabi très forte et une projection de champ faible pour  $NV_4$ . Une fois l'angle entre  $\vec{B}_{MW}$  et  $NV_3$  connu, son faible  $\Omega_3$  peut être calculé selon

$$\Omega_3 = \Omega_R \sin(19.8^\circ) = 3.34 \text{ MHz}$$

Le champ micro-ondes induisant les oscillations de Rabi de l'orientation  $NV_3$  est selon  $(-0.3, 0.15, -0.94)$ . Ainsi, la composante micro-ondes en z est la plus forte, ce qui explique la faible fréquence de Rabi pour cette orientation. De plus, le plus grand gradient de champ micro-ondes est présent en z, tel qu'illustré à la figure 4.7. Ainsi, les oscillations sont le plus fortement moyennées pour cette orientation, ce qui est à l'origine de la faible visibilité des oscillations pour  $NV_3$ .



**FIGURE 4.14** Déviation  $\Delta$  de la moyenne pour les taux de transition  $w_+, w_-$  (ici  $h_x = h_y = 1$ ) pour les états  $|+\rangle$  en rouge ( $|-\rangle$ , noir).

#### 4.4.5 Vérification des orientations

L'identification des orientations NV associées aux différentes raies de résonance est vérifiée en appliquant un champ magnétique externe de 1.25 mT selon les quatre axes NV. Une paire d'aimants permanents est fixée à deux coins opposés d'un cube qui englobe l'échantillon de diamant. En le tournant selon les quatre configurations possibles, un décalage de  $1.25 \text{ mT} \times 28 \text{ MHz/mT} = 36 \text{ MHz}$  est observé pour une orientation NV tandis que les autres ressentent un champ inférieur, d'environ 20 MHz. Ainsi, comme montré à la figure 4.13 les pics 1,2,4 sont associés aux orientations  $[11\bar{1}]$ ,  $[111]$ ,  $[1\bar{1}1]$  et le pic 3 à l'orientation  $[1\bar{1}\bar{1}]$  (dont le décalage ne peut être mesuré), en accord avec les orientations cernées par la méthode des fréquences de Rabi.

#### 4.4.6 Approximation par moyennage

Les valeurs de  $\Omega_i$  utilisées pour le calcul sont la moyenne des fréquences de Rabi pour les états  $m_s = |+\rangle$  et  $m_s = |-\rangle$ . Cette approximation est valide puisque les taux de transition peuvent être considérées symétriques pour un angle de champ magnétique inférieur à  $\beta \approx 86^\circ$ . La figure 4.14 montre que l'erreur  $\Delta$  induite par cette

approximation est sous 1% de la valeur moyenne. En fait, pour un angle supérieur, la contribution de  $S_z$  au taux de transition n'est plus négligeable et doit être ajoutée à l'équation 4.2. Le ratio théorique des forces de transition pour l'angle de  $80.6^\circ$ , est de 1.364, soit à moins de 1% de la valeur mesurée de 1.37(7). Ceci démontre que le calcul du champ micro-ondes par Radia est représentatif du champ micro-ondes ressenti par l'ensemble de centres NV sondés.

#### 4.4.7 Comparaison et potentiel de la méthode

Traditionnellement, comme présenté à la section 4.4.5, l'identification des orientations cristallines basée sur l'application d'un champ selon trois axes NVs et implique la mesure de 4 spectres ODMR, ce qui est particulièrement lent pour la cartographie de grandes surfaces [95, 122, 123, 124, 125, 126]. Lorsque des centres NV uniques sont utilisés comme dans le cas d'une sonde à balayage intégrant un nanodiamant, seul l'amplitude et un des angles du champ magnétique peut être mesuré [67]. Pour remonter au vecteur, il faut préalablement caractériser l'axe de plusieurs centres NV dans un nanodiamant intégré à une pointe, à l'aide de bobines de Helmholtz [70]. Par la suite, l'échantillon magnétique est balayé avec ces différentes pointes pour remonter au vecteur de champ magnétique.

Pour un phénomène où le champ magnétique est dynamique, une calibration préalable du magnétomètre selon cette technique n'est pas suffisante, ralentissant substantiellement l'acquisition puisque la calibration doit être ré-effectuée. La méthode proposée ici pour l'identification des orientations des centres NV associées aux différentes raies de résonance est pratique, puisqu'elle est rapide, n'affecte pas la magnétisation de l'échantillon étudié (en supposant les micro-ondes non résonants avec l'objet magnétique) et ne nécessite qu'une calibration initiale. En effet, en appliquant des micro-ondes pulsés, l'amplitude des raies de résonance restera la même peu importe l'angle du champ magnétique, puisqu'elle est associée à la dynamique des oscillations de Rabi. Ainsi, même si les différentes paires de raies s'interchangent, elle pourront être associées à leur orientation. De plus, la méthode proposée ici est extensible à d'autres systèmes atomiques tels le SiC et le ZnO, des défauts quantiques prometteurs. En ce sens, un brevet provisoire, intitulé "*Vectorial*

*magnetometer and associated methods for sensing an amplitude and orientation of a magnetic field*" a été déposé afin de réaliser des magnétomètres vectoriaux très précis.



## Chapitre 5

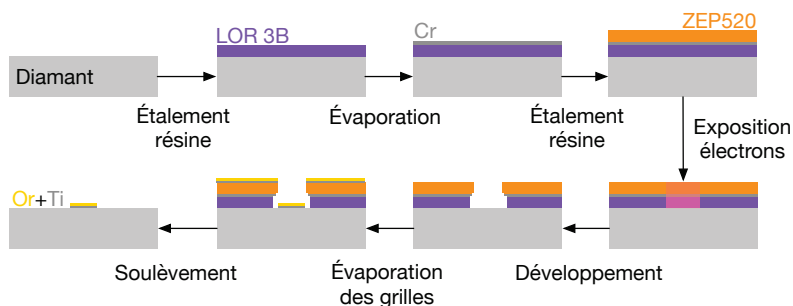
# Réalisation d'un capteur de champ haute sensibilité

Des techniques expérimentales complémentaires ont été amorcées durant le doctorat en vue de fabriquer des dispositifs à plus haute sensibilité en champ magnétique et à centres NV uniques. Ainsi, la localisation de centres NV uniques est réalisable en créant de petits marqueurs métalliques en électrolithographie. La gravure plasma permet de définir des structures photoniques, ce qui permet d'exalter l'émission et d'améliorer l'efficacité de collection à l'aide de nanopilliers pour une magnétométrie haute sensibilité. La cartographie de l'émission est également réalisable à l'échelle nanométrique par cathodoluminescence, ayant le potentiel de localiser rapidement des défauts radiatifs issus de la croissance de diamants.

### 5.1 Électrolithographie sur diamant

---

Afin de réaliser des motifs d'une taille d'environ 100 nm qui permet d'obtenir de grandes amplitudes de champ micro-ondes ou de localiser des centres colorés uniques, l'électrolithographie sur diamant est nécessaire. Le diamant étant isolant (gap 5.5 eV), les échantillons se chargent sous le faisceau d'électrons, provoquant une déflexion du faisceau électronique et des distorsions de motifs (voir encart



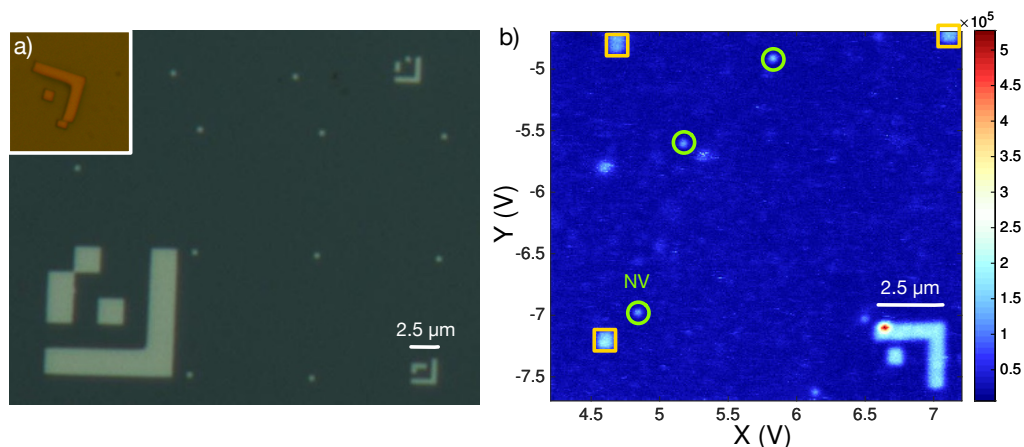
**FIGURE 5.1** Étapes de fabrication en électrolithographie sur diamant, basée sur des résines positives.

figure 5.1). Pour pallier à ce problème, une recette de tricouche (figure 5.1) incorporant une couche métallique de chrome a été développée. La couche métallique entre la résine de soulèvement et la résine électrosensible évite que l'évaporation du chrome, effectuée sous faisceau électronique, n'expose la couche électrosensible (problématique à l'étape de développement). Par la suite, cette couche métallique est contactée au support de échantillon à l'aide d'un doigt métallique qui évacue les charges accumulées sur l'échantillon. La recette développée a permis la cartographie de centres colorés uniques grâce à de petits marqueurs métalliques encodant la position dans un code binaire.

### 5.1.1 Cartographie de centres colorés uniques

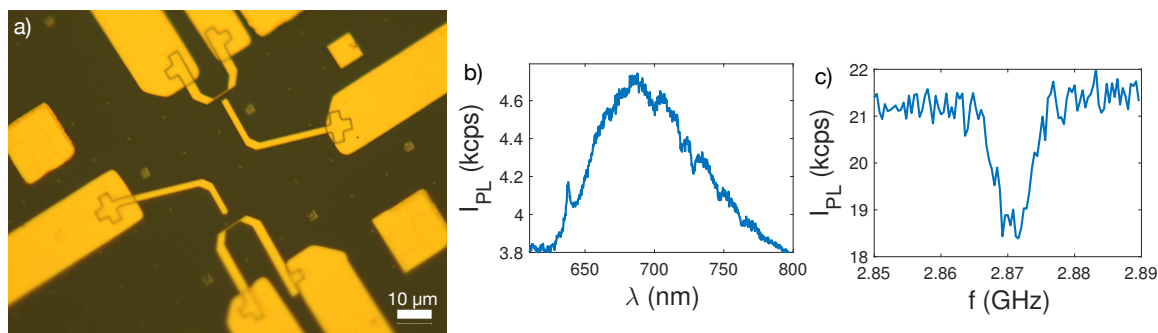
Afin de localiser des centres colorés uniques sur diamant, la surface complète d'un échantillon haute pureté contenant quelques centres colorés (cru par CVD avec 2 ppm d'azote par Alexandre Tallaire, CNRS) a été recouverte de codes matriciels métalliques (figure 5.2) pour les étapes subséquentes de cartographie. L'échantillon est monté sur une platine de déplacement piezo-électrique intégrée à un montage de spectroscopie confocale (laboratoire de Lilian Childress, McGill), permettant son balayage sur quelques micromètres avec une précision nanométrique. Suite à l'excitation laser à 532 nm, les marqueurs métalliques en or ré-émettent sur une large plage en énergie et l'intensité lumineuse est mesurée par une diode avalanche opérant en mode comptage de photons. Ainsi, la présence de centres colorés uniques (encerclés en vert à la figure 5.2) est confirmée par le spectre de résonance de spin et le nombre de comptes de photons. Puis ils sont localisés par triangulation par rap-





**FIGURE 5.2** Électrolithographie de marqueurs sur diamant pour localiser des centres NV uniques. Encart : marque créée en électrolithographie sans couche métallique pour supprimer les effets de charge. a) Codes matriciels créés avec la tricouche et b) cartographie de luminescence en microscopie confocale. Trois centres colorés uniques sont localisés (cercles verts) par rapport aux marqueurs métalliques (carrés dorés).

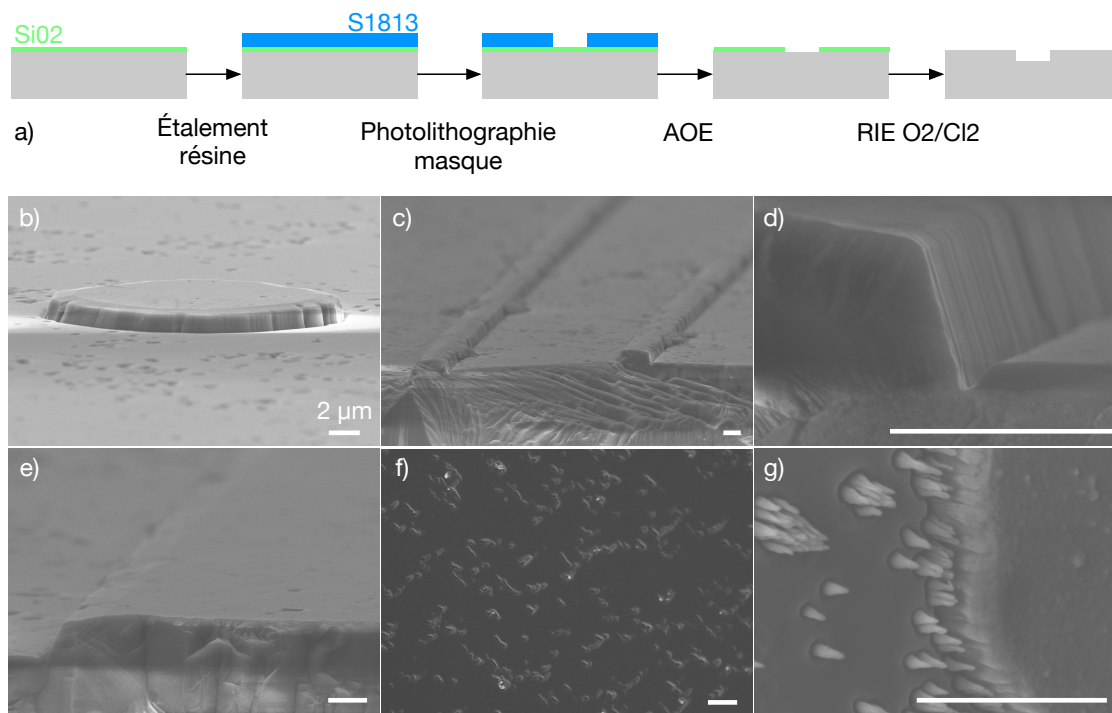
port à trois marqueurs (carrés dorés) avec une précision d'environ 100 nm. Une fois cartographiés, on espère pouvoir décaler les énergies des états de spin du centre NV en appliquant de forts champs électriques grâce aux grilles définies en électrolithographie, comme à la publication [127]. La définition d'un nano-ruban micro-ondes à proximité permet également d'atteindre des fréquences Rabi élevées [128]. En ce sens, des grilles fines sont définies en électrolithographie à proximité des centres NV cartographiés (figure 5.3). La présence du signal de résonance de spin de la figure 5.3c prouve que le centre NV survit aux étapes de fabrication de circuits. Par contre, des NV cartographiés au préalable disparaissent parfois, dû au changement de chimie de surface pour des NV peu profonds ou par le changement de l'environnement électronique induit par le faisceau d'électrons. Faute de temps et considérant l'ampleur du travail expérimental nécessaire à la réalisation de dispositifs reproductibles, cette partie de la thèse n'a pas été poursuivie plus loin.



**FIGURE 5.3** a) Circuit composé de fines grilles définies par électrolithographie et connectées métalliques produites en photolithographie. Les fines grilles sont alignées sur un centre NV unique. b) Photoluminescence d'un centre NV unique et c) sa raie de résonance détectée optiquement.

## 5.2 Gravure plasma

L'optimisation du nombre de photons recueilli des centres colorés est primordial pour obtenir une sensibilité au champ magnétique sous le  $\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ , comme montré à la section 1.4. En couplant un centre coloré unique au mode optique d'un pilier de dimensions  $200\text{ nm} \times 1\ \mu\text{m}$  [129], ce taux de collection peut être augmenté d'un ordre de grandeur (de 6% de collection à 60%). La gravure par plasma d'oxygène ou de chlore permet la fabrication de telles structures [130, 131]. En effet, le bombardement ionique de l'oxygène (attaque chimique du chlore) permet de briser les liens carbonés pour ensuite produire un gaz de CO ou CO<sub>2</sub> (CCl<sub>x</sub>) qui sera pompé hors de la chambre plasma [131]. Les taux de gravure avec l'oxygène (chlore) obtenus sont d'environ 150 (30) nm/min, mais l'oxygène produit typiquement des surfaces plus rugueuses qu'un plasma exclusivement chloré. Pour ces raisons, la gravure plasma (RIE) sur diamant combine souvent trois étapes, la première au chlore pour aplanir la surface, puis à l'oxygène suivie du chlore. Le processus complet pour la gravure plasma est présenté à la figure 5.4. Un masque de gravure de SiO<sub>2</sub> évaporé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) recouvre tout l'échantillon. Par la suite, le motif à graver est créé en photolithographie puis transféré dans le masque par un traitement plasma au CF<sub>4</sub> AOE (Advanced Oxyde Etch), standard pour la gravure de SiO<sub>2</sub>. Une fois le masque de SiO<sub>2</sub> défini, le diamant est gravé par la suite dans la chambre RIE. Afin de caractériser le profil de gravure, une tranchée de quelques microns de profondeur est créée avec un laser au CO<sub>2</sub> puis l'échantillon



**FIGURE 5.4** Procédé de gravure plasma sur diamant et structures gravées. a) Étapes de fabrication en photolithographie pour la gravure de structures micrométriques de diamant. b-e) Microscopie électronique des structures obtenues en gravure à l’oxygène suivie de chlore. f-g) Surface avant gravure et après gravure à l’oxygène.

est clivé. Quelques exemples de motifs gravés sont montrés à la figure 5.4b-e (détails des recettes de gravure plasma en annexe).

### 5.2.1 Paramètres importants de gravure

Le facteur le plus important pour des gravures de qualité est la rugosité initiale. Une image par microscopie électronique d’un échantillon avant gravure plasma est présentée à la figure 5.4f. On remarque des trous et crevasses, originant du polissage initial des substrats de Element6, de rugosité inférieure à 30 nm. Ces défauts, ainsi que les dislocations présentes sous la surface de diamant, sont amplifiés par la gravure anisotrope (bombardement ionique) du plasma à l’oxygène [132]. Le comportement isotrope vs anisotrope se manifeste à la figure 5.4b,e par l’apparition d’une pente intermédiaire sur les bords des structures gravées. D’abord, la gravure

à l'oxygène définit les structures et celle au chlore attaque chimiquement [131] le masque par le côté, ce qui permet au plasma de graver le dessus des structures. En débutant par une gravure isotrope au chlore [131], la rugosité de surface peut être diminuée de 30% avant les étapes subséquentes de gravure à l'oxygène.

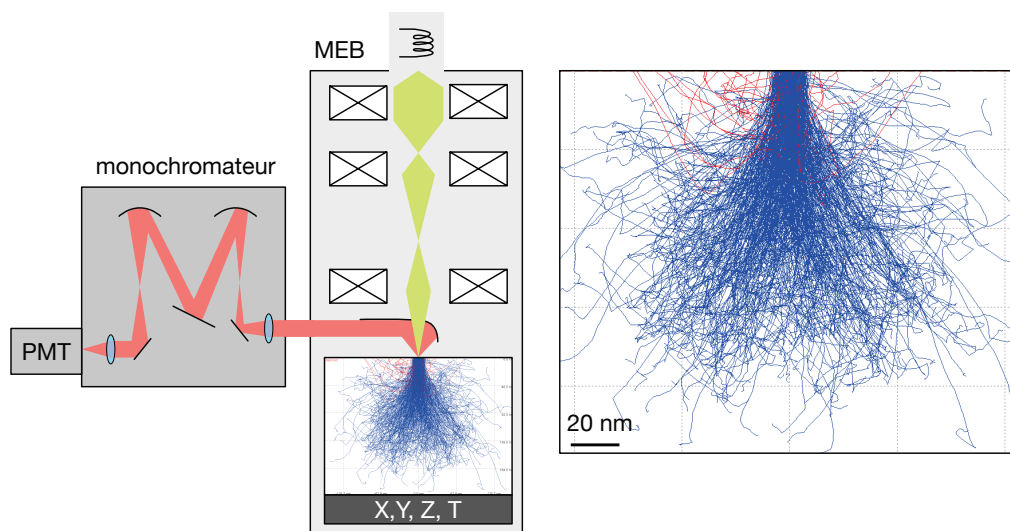
Les paramètres adoptés pour la gravure à l'oxygène (chlore) sont les suivants : puissance de bobine, 700 W (800 W) et de platine 700 W (250 W). La sélectivité obtenue entre le diamant et le masque de gravure de SiO<sub>2</sub> est de  $1 \pm 0.2$  ( $12 \pm 1$ ). Un masque de SiO<sub>2</sub> est adopté puisque pour un masque métallique (Al), de la redéposition du masque durant le procédé plasma crée du micro-masquage et provoque l'apparition de piliers près des structures gravées, comme illustré à la figure 5.4g.

À la figure 5.4d, on remarque la présence d'un pied de gravure d'environ 15% de la profondeur totale de la structure. Comme le diamant est isolant, l'échantillon et le masque se chargent durant la gravure, provoquant une déflexion des ions d'oxygène sur les parois de la gravure vers le fond de l'échantillon. Ainsi, une bonne verticalité du masque de gravure ainsi qu'une faible tension de platine sont essentielles afin de minimiser cet effet. L'effet des paramètres de gravure sur le pied de gravure et la rugosité doivent être investigués lors de futurs tests.

### 5.3 Cathodoluminescence

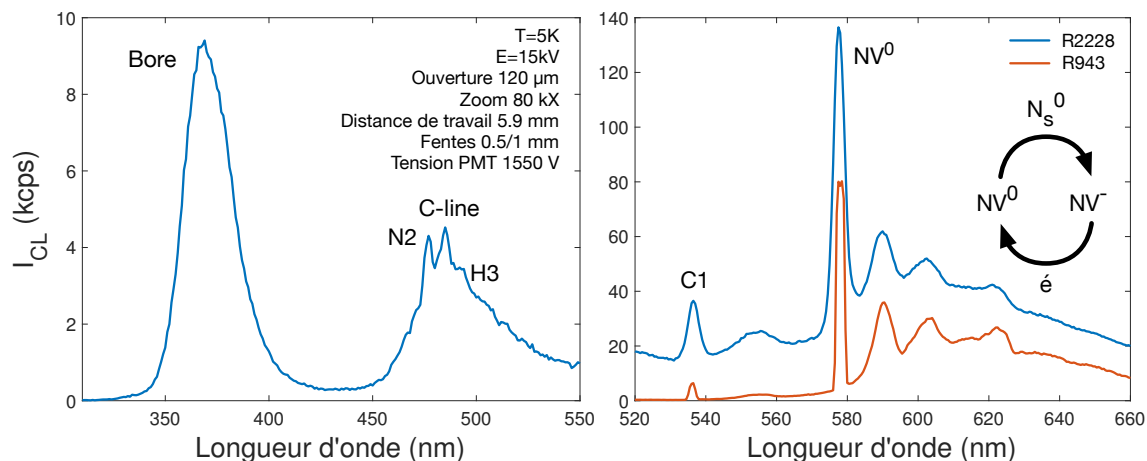
---

Comme méthode de cartographie rapide de luminescence de précision nanométrique, la cathodoluminescence (CL) de centres colorés dans le diamant a été mesurée à basse température. Un faisceau d'électrons d'un microscope électronique conventionnel (Zeiss Supra 55 VP) de quelques kilo-électronvolts injecte des porteurs dans la bande de conduction et excite les centres colorés dans le diamant par le biais de collisions (in)élastiques et la génération de paires électrons-trous. L'imagerie est effectuée en balayant le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. Le processus de transfert d'énergie lors des collisions, incluant la trajectoire et l'énergie en fonction de la distance dans un matériau peut être simulé par des simulations Monte-Carlo avec le logiciel CASINO développé à l'Université de Sherbrooke. Le résultat pour 1000 électrons primaires de 5 keV dans le diamant est présenté à



**FIGURE 5.5** Montage de cathodoluminescence, composé d'un monochromateur et d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le faisceau d'électrons passe par un trou d'un miroir semi-parabolique qui collecte la lumière ré-émise. À droite : simulation CASINO des trajectoires électroniques pour un faisceau de 5 kV dans le diamant. Le volume excité est d'environ  $200 \times 200 \times 200$  nm.

la figure 5.5, où les trajectoires en rouge sont des électrons rétro-réfléchis. Suite à l'excitation électronique, un certain nombre d'électrons sont captés par l'état triplet excité et suite à la désexcitation un photon sera émis. La luminescence est collectée par un miroir semi-parabolique recouvert d'or et dirigée vers un monochromateur Gatan MonoCL2 avec un réseau de 1200 traits/mm (blasé à 500 nm). L'intensité lumineuse est ensuite convertie par un tube photomultiplicateur refroidi à la neige carbonique (Hamamatsu R943) ou à l'ambiante (R2228) (montage à la figure 5.5). L'échantillon est refroidi à 4 K à l'hélium liquide en utilisant une porte spécialement conçue à cet effet. L'acquisition peut être réalisée en mode balayage de faisceau pour cartographier l'émission ou en mode moyennage en un point. Les spectres des différents défauts pour un échantillon fortement dopé à l'azote (diamant CVD 50 ppm d'azote pendant les derniers 250  $\mu\text{m}$  de croissance) sont pris en mode moyennage à la figure 5.6. La présence d'émission large à 368 nm est associée à la présence de bore et d'un pic composé des centres azotés N2 (477 nm), H3 (503 nm) et de la raie-C (484 nm) reliée à la présence d'oxygène pendant la croissance [99]. Les centres NV<sup>0</sup> à 577 nm et la bande satellite phonon, accompagnés de l'émission C1 et de son mode de vibration à 79 meV sont mesurés. On remarque que les comptes de fond sont

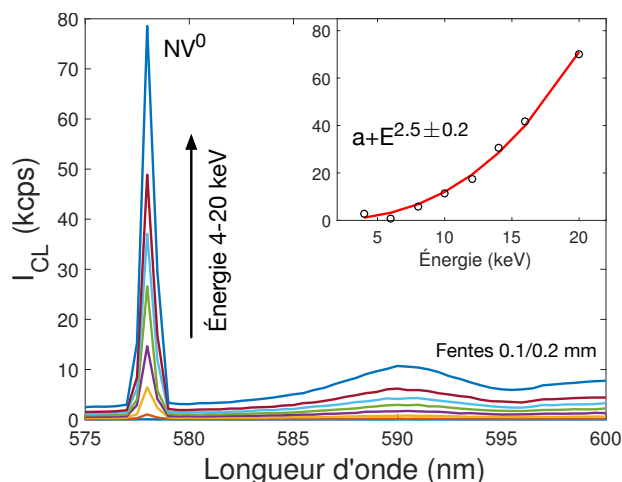


**FIGURE 5.6** Spectres de cathodoluminescence des centres radiatifs. À droite, spectres CL des centres NV<sup>0</sup> détectés à l'aide de deux photomultiplicateurs de réponse spectrale et sensibilité différente (R2228 à l'ambiante et R943 à basse température). Encart : mécanisme de conversion des centres NV en NV<sup>0</sup>.

fortement atténués avec le photodétecteur refroidi R943, choisi pour les mesures subséquentes.

La profondeur de sonde moyenne est variée par la tension d'accélération, par la relation  $z(E) = 0.018(E)^{1.83} \mu\text{m}$ . À la figure 5.7, l'énergie est augmentée afin d'exciter un plus grand nombre de centres colorés. En intégrant le pic à zéro phonons à 577 nm, l'intensité de l'émission évolue selon  $E^{2.5 \pm 0.2}$ . Notons que l'émission des centres NV est absente, étant donné la grande énergie du faisceau d'électrons. En effet, les centres NV sont majoritairement ionisés, se convertissant dans la forme neutre NV<sup>0</sup> [133]. Cette conversion est résumée par la relation  $NV^0 + N_s^0 \leftrightarrow NV^- + N_s^+$  et provoque la perte de signal ODMR [134, 135] des centres NV. Dans notre cas les centres NV sont indistinguables par rapport au bruit. Par contre, comme montré à droite de la figure 5.6, le processus d'ionisation des centres NV est en compétition avec les porteurs fournis par les atomes d'azote substitutionnels. Si leur concentration est suffisamment élevée, l'émission des centres NV peut être visible, comme fût démontré dans la référence [133] où la luminescence des centres NV est 50 fois plus petite que les NV<sup>0</sup>. De plus, le faisceau d'électrons modifie la terminaison de surface du diamant de l'oxygène vers l'hydrogène, déplaçant le niveau de Fermi, ce qui peut retirer/ajouter des porteurs aux centres NV [106]. Ainsi, la CL fût écartée pour la cartographie de centres colorés en surface puisque les centres NV<sup>0</sup> présents





**FIGURE 5.7** Intensité de cathodoluminescence en fonction de l'énergie des électrons. L'intensité CL en fonction de l'énergie est extraite par un lissage lorentzien du pic à zéro phonons du centre  $NV^0$ .

nativement sont indistinguables des centres  $NV^0$  mesurés en CL.

Par contre, des résultats récents [136] démontrent également que les centres  $NV^0$  et SiV peuvent être excités efficacement en CL, en conservant un courant et une tension d'accélération bas. Des mesures de CL ultérieures à température ambiante et en cartographie avec un filtre passe bande tel qu'utilisé pour les mesures de photoluminescence peuvent être envisagées afin de localiser l'émission de centres  $NV^0$  en surface par rapport à des marqueurs métalliques. Par la suite, les atomes d'azote substitutionnels ( $N_s^0$ ) fournissent l'électron nécessaire pour reconvertir à nouveau les centres  $NV^0$  en centres NV par le mécanisme de la figure 5.6 [137, 136]. Ainsi, des mesures de résonance de spin permettraient de trier les centres NV de leur version neutre et de les cartographier rapidement sans montage de balayage piézoélectrique.





## Conclusion

Les centres NV dans le diamant possèdent des propriétés spin-lumière hors pair pouvant être exploitées pour la magnétométrie. D'une résolution spatiale et d'une sensibilité en champ magnétique exceptionnelles à température ambiante, ceux-ci représentent des systèmes quantiques à grand potentiel technologique. Cette technologie quantique a le potentiel de former divers types de senseurs d'intérêt pour des applications spécifiques, allant de l'étude des matériaux quantiques (comme la dynamique de vortex dans les supraconducteurs) à la détection d'anomalies magnétiques utilisée pour la prospection de minéraux, par exemple.

Ces travaux de thèse ont permis d'initier une nouvelle thématique de recherche à l'Université de Sherbrooke, soit la manipulation de spin dans le diamant. En ce sens, les propriétés électroniques et optiques fondamentales tels les énergies des états de spin, la nature des transitions optiques, et le temps de cohérence, de ces systèmes de spins ont été étudiées. En premier lieu, la photoluminescence et la cathodoluminescence d'échantillons de diamant synthétiques a permis d'isoler l'émission des centres NV des autres défauts radiatifs du cristal. Un montage de résonance de spin détectée optiquement en champ magnétique a été réalisé afin d'injecter des micro-ondes tout en mesurant l'intensité lumineuse ré-émise. La variation de l'intensité lumineuse suite à l'excitation micro-ondes résonante a permis de confirmer la nature électronique du défaut par la résonance de spin. Plongé en champ magnétique isotrope pour toutes les orientations NV de l'ensemble sondé, l'énergie Zeeman en fonction du champ a permis d'extraire le facteur gyromagnétique, qui est celui de l'électron. Le couplage hyperfin du centre NV avec le spin nucléaire de l'azote  $^{14}\text{N}$  le constituant est quantifié afin de réaliser le contrôle cohérent de son état triplet. À résonance, le contrôle cohérent a été démontré par les oscillations

de Rabi. De plus, la dynamique de ré-initialisation est quantifiée, ce qui permet de fixer un temps de mesure maximisant le contraste des raies de résonance. À fréquence micro-onde décalée de la fréquence de résonance, les chevrons de Rabi présentent des caractéristiques particulières originant de l'interaction hyperfine. En effet, l'interférence destructive entre les oscillations des électrons de l'état triplet du centre NV et du spin nucléaire de l'azote 14 délimite des régions de changement de phase. La reproduction de ces traits permet de déterminer précisément la fréquence de Rabi à résonance des centres NV et de quantifier la force d'interaction avec le bain de spins nucléaires.

En champ magnétique anisotrope, la dégénérescence entre les différentes orientations de centres NV est levée. À partir de l'observation d'un contraste des raies de résonance distinct, les fréquences Rabi propre à chaque classe d'orientation a été mesurée. La projection du champ micro-onde selon l'axe NV étant différente, des fréquences Rabi distinctes sont obtenues. L'écart entre les fréquences Rabi des raies de résonance de spin appartenant à la même classe a été expliqué par les probabilités de transition de spin en champ hors axe. En appliquant un champ micro-ondes connu à un angle distinct pour toutes les orientations et en mesurant uniquement la fréquence de Rabi de chaque classe, l'orientation cristalline de chaque raie de résonance est déduite. Ainsi, le champ magnétique vectoriel peut être reconstruit sans appliquer un champ magnétique externe selon toutes les orientations de centres NV possibles, une technique fastidieuse qui affecte l'objet magnétique à étudier. La méthode développée basée sur la cohérence quantique est extensible à d'autres défauts cristallins et s'est conclue par l'élaboration d'un brevet et d'un article (en préparation).

Les recherches effectuées en cours de thèse sont axées principalement sur la physique des technologies liées aux senseurs de champ magnétique et ce dans le but de fabriquer un magnétomètre à base de diamant à haute résolution spatiale. Divers procédés de fabrication ont été mis au point à divers degrés d'avancement et doivent encore être optimisés. La préparation des surfaces des échantillons de diamant commerciaux, le marquage et le dépôt de grilles électrostatiques permettant la localisation et le contrôle des états de centres colorés isolés a été réalisé. Des résultats préliminaires sur la gravure plasma de micro-nano structures dans les substrats et la cathodoluminescence ont été obtenus afin de réaliser un senseur haute

sensibilité intégrant des structures photoniques. Un travail visant le contrôle de la densité de centres colorés dans certains types de substrat, par implantation ionique et recuit thermique, a été entamé. L'élaboration d'une recette d'implantation de centres NV dans des diamants non dopés doit être développée afin d'implanter de fines couches en surface des substrats. Avec cette fine couche intégrant ces défauts, le champ magnétique de structures nanométriques tels des micro-aimants utilisés pour le contrôle de qubits de spin pourra être mesuré afin d'optimiser leur géométrie. D'autres aspects à développer comprennent : l'étude des séquences de pulses micro-ondes de l'informatique quantique pour prolonger la cohérence, des enveloppes de pulse micro-ondes et de systèmes intégrés améliorant la collection de luminescence afin d'augmenter la sensibilité d'un capteur à base de centres NV.



## Annexe A

# Annexe

## A.1 Appareils

---

Laser	CNI MGL-III-532
Pré-amplificateur	SRS SR570
Amplificateur synchrone	SRS SR530m
Tube photomultiplicateur (PM)	Hamamatsu R2658
Spectromètre	Spex, réseau 1200 l/mm, blaze 250 nm

**TABLE A.1** Liste des appareils pour le montage de photoluminescence.

Laser	CNI MGL-III-532
Modulateur Acousto-Optique (MAO)	Crystal Tech. 3080-120 et 1080AF-DIF0 (driver)
Boxcar	SRS SR250
Générateur MW	Agilent E8267D
Ampli MW	Mini-Circuits ZHL-16W-43+
Pré-amplificateur	SRS SR570
Amplificateur synchrone	SRS SR530m
Tube photomultiplicateur (PM)	Hamamatsu H5783
Lentille	Olympus 60X N.A. 0.9
Filtre Dichroïque	Semrock Di01-R532-25x36
Filtre passe bande 640-710 nm	FF01-675/67-25
Caméra EMICCD	Princeton Instruments PI-MAX 4 512-EM
Générateur d'ondes arbitraires (AFG)	Tektronic AFG3102
Filtre spatial	Thorlabs KT310

**TABLE A.2** Liste des appareils pour la résonance de spin.

## A.2 Recettes

---

### A.2.1 Photolithographie sans masque

<b>Procédé #</b>	DRG01	<b>Type de procédé</b>	Bicouche Photolithographie soulèvement
<b>MATERIAU:</b>	Diamant		
<b>ÉCHANTILLON</b>	Diamant pour ruban micro-ondes ESR diamant		
<b>DESTINA.</b>	DRG		
<b>Gauffre</b>	Diamant		
	Procédé conçu pour des pièces de 4,5 mm x 4,5 mm (comme E6 CVD)		

#	PAR	PROCÉDÉ	COMMENTAIRES
1	DRG	<p><b>ÉTALEMENT PHOTORÉSINE</b></p> <p><b>Nettoyage aux solvants:</b> Acétone, IPA (5 minutes chacun) dans le bain à ultra-sons. Séchage à l'azote.</p> <p><b>Recuit</b> sur plaque chauffante à 130 C pour 10 min.</p> <p><b>Étalement de résine LOR5A</b> 1000 rpm pour 5 sec, 5000 rpm 30 sec (Pgr H).</p> <p><b>Recuit</b> sur plaque chauffante à 190 C pour 10 min.</p> <p><b>Étalement de résine S1805</b> 1000 rpm pour 5 sec, 5000 rpm 30 sec (Pgr H)</p> <p><b>Recuit</b> sur plaque chauffante à 115 C pour 1 min.</p>	<p>approx 550 nm épaisseur</p> <p>approx 1.3 µm épaisseur</p>
2	DRG	<p><b>EXPOSITION PHOTOPLLOTTER</b></p> <p><b>Exposition optique</b> sur nouveau photoplotter en SP, frames 2s</p> <p><b>Développement</b> par immersion dans MF319 pour 2 min 10 sec (secouer les premières 20 sec).</p> <p><b>Rincage</b> dans l'eau H2O pendant 15 sec et sécher avec un pistolet à azote.</p>	
3	CSB	<p><b>DÉPÔT MÉTALLIQUE</b></p> <p><b>Dépôt</b> de metal : Ti 20 nm Au 180 nm, 0.5 nm/s</p> <p><b>Soulevement</b> avec le Remover 1165 (20 min @ 60 C). Rincer à l'eau et sécher à l'azote.</p>	Pipeter après 20 min.

<b>Procédé #</b>	DRG02	<b>Type de procédé</b>	Gravure Négative
<b>MATERIAU:</b>	Si / diamant		Photolithographie
<b>ÉCHANTILLON</b>	ESR sur diamant		
<b>DESTINA.</b>	DRG		

**Gauffre**  
Diamant  
Procédé conçu pour des pièces de 4.5 mm x 4.5 mm (comme E6 CVD)

#	PAR	PROCÉDÉ	COMMENTAIRES
0	DRG	<p><b>MASQUE DE GRAVURE</b></p> <p>Dépôt Ti 20 nm + Au 180 nm Intelvac rate 2 A/s</p>	
1	DRG	<p><b>ÉTALEMENT PHOTORÉSINE</b></p> <p><b>Nettoyage aux solvants:</b> Acétone, IPA (5 minutes chacun) dans le bain à ultra-sons. Séchage à l'azote.</p> <p><b>Recuit</b> sur plaque chauffante à 180 C pour 10 min.</p> <p><b>Étalement de résine</b> AZ5214 1000 rpm pour 5 sec, 5000 rpm 30 sec (Pgr H,8).</p> <p><b>Recuit</b> sur plaque chauffante à 90 C pour 1 min.</p>	approx 550 nm d'épaisseur
2	DRG	<p><b>EXPOSITION PHOTOPLLOTTER</b></p> <p><b>Exposition optique</b> sur nouveau photoplotter en SP, frames ??s</p> <p><b>Recuit</b> 130 C pour 2 min sur plaque chauffante</p> <p><b>Exposition UV</b> pour 5 min avec lampe portable, distance ~3-4 cm</p> <p><b>Développement</b> par immersion dans MF319 pour 45 sec</p> <p><b>Rincage</b> dans l'eau H2O pendant 15 sec et sécher avec un pistolet à azote.</p>	
3	DRG	<p><b>GRAVURE</b></p> <p><b>Gravure</b> de l'or dans aqua regia, environ 20 sec (confirmer visuellement), immersion dans H2O 10 s, sécher avec azote environ 20 sec (confirmer visuellement)</p> <p><b>Gravure</b> du titane dans H2O:HNO3:HF 25:1:1 10 s, immersion dans H2O 10 s, sécher avec azote environ 20 sec (confirmer visuellement)</p> <p><b>Nettoyage aux solvants</b> : Acétone, IPA par immersion. Séchage à l'azote</p>	



## A.2.2 Électrolithographie

<b>Procédé #</b>	DRG03	<b>Type de procédé</b>	Tricouche électrolithographie soulèvement
<b>MATERIAU:</b>	Si / diamant		
<b>ÉCHANTILL</b>	ESR sur diamant		
<b>DESTINA.</b>	DRG		

**Gauffre** Diamant  
Procédé conçu pour des pièces de 4.5 mm x 4.5 mm (comme E6 CVD)

#	PAR	PROCÉDÉ	COMMENTAIRES
1	DRG	<p><b>MASQUE POUR PATRON DE GRILLE</b></p> <p><b>Nettoyer : (si recouvert de résine)</b> Remover 1165 une nuit  <b>Nettoyer:</b> Acides bouillants 1h, HClO4:H2SO4:HNO3 1:1:1  <b>Rinser:</b> Acetone, IPA  <b>Décapage:</b> O2 Plasma 75W 1min</p> <p><b>Nettoyer:</b> Acetone, IPA, 5 minutes sonique chacun</p> <p><b>Recuit au four:</b> 125 °C pour 15 min</p> <p><b>Étalement de résine</b> LOR3B à 500 RPM pour 3 sec, 5000 RPM pour 30 sec (prog 8).</p> <p><b>Recuit au four:</b> 190°C pour 30 min</p>	<p>Donne environ 300 nm d'épais de résine</p> <p>Au four l'épaisseur de l'échantillon n'influence pas le recuit, recette sur plaque à présiser</p>
	SB1	<p><b>Déposer Cr</b> 8 nm à l'Intelvac en pulvérisation</p> <p><b>Étalement de résine</b> ZEP520A DR24 à 500 RPM pour 3 sec, 5000 RPM pour 30 sec (prog 8).</p> <p><b>Recuit au four:</b> 150°C pour 30 min</p> <p><b>Exposer</b> au FIB  EHT=20kV ; I=14pA ; Ouverture 7.5µm ; WD= 5mm ;</p> <p>Patron: 1000X  Dose: 220µC/cm<sup>2</sup> Dcc=3.3nm</p> <p><b>Développer</b> dans O-xylene pour 130s à température pièce</p> <p><b>Rinser</b> dans MIBK 4metyl2pentanol pour 10s à température pièce</p> <p><b>Gravuer</b> Cr avec C7S10 graveur de chrome 8 sec, immerger dans H2O 10 sec</p> <p>Sécher avec jet de N2</p> <p><b>Développer</b> dans AZ400K 1:4 15 sec</p> <p><b>Rinser</b> dans H2O 15 sec</p> <p><b>Décapage</b> O2 Plasma 75W 5 s</p>	<p>Pour évacuer les charges, critique</p> <p>Donne environ 80 nm d'épais de résine</p> <p>Important pour éviter que la résine craque</p> <p>Développe la ZEP</p> <p>Développe la LOR</p>
2	DRG	<p><b>MÉTALLISATION DES MARQUEURS</b></p>	
	SB2	<p><b>Déposer</b> Ti/Au 10nm/20nm 0.1nm/s / 0.3nm/s Sample à 60cm de la source (évaporateur Lesker)</p> <p><b>Soulèvement</b> dans Remover 1165 à 65C pour 20min  Jet de Remover avec pipette, jet avec acetone  Remover laisser agir 30min</p> <p><b>Rinser</b> avec Acetone + IPA</p>	<p>Max thickness approx 200 nm</p> <p>Si sonique nécessaire, ok</p>

## A.2.3 Gravure plasma

<b>Procédé #</b>	DRG04	<b>Type de procédé</b>	Gravure diamant
<b>MATERIAU:</b>	Diamant		photolithographie
<b>ÉCHANTILLON</b>	E6 CVD		
<b>DESTINA.</b>	DRG		

#	PAR	PROCÉDÉ	COMMENTAIRES
1	CR	<u>DÉPÔT DU MASQUE DE SiO<sub>2</sub></u>  Dépôt PECVD : 300 nm de SiO <sub>2</sub> recette HFSiO	
2	DRG	<u>DEFINITION DU MASQUE DE GRAVURE</u>  Nettoyage aux solvants : Acetone, IPA, DI (5 min each) in ultrasonic bath, N2 blow.  Recuit sur plaque chauffante : 125 °C for 15 min  Étalement de résine (face avant) : S1818 1000 rpm pour 5 sec, 5000 rpm 30 sec (Pgr H, 8).  Recuit sur plaque chauffante à 115 C pour 1 min.  <u>EXPOSITION PHOTOPLOTTER</u>  Exposition optique sur photoplotter en SP2 (voir détails recette Christian)  Développement par immersion dans MF319 4 x 15 s (puddle double 2x).  Plasmaline O <sub>2</sub> 1 min @ 75 W	pour désorber l'échantillon
3	CR	<u>GRAVURE DU MASQUE</u>  Gravure AOE : recette CF <sub>4</sub> Etch, profondeur visée 330 nm	
4	MJG	<u>GRAVURE DES PILIERS</u>  Nettoyage remover 1165 à 70 C pour 1-2h (alternativement acétone par immersion)  Plasma O <sub>2</sub> 1 min @ 75 W  Gravure plasma avec III-V RIE ICP O <sub>2</sub> : platine 200 W, bobine 700 W, pression 10 mTorr, flux O <sub>2</sub> 30 sccm Cl <sub>2</sub> : platine 250 W, bobine 800 W, pression 10 mTorr, flux Cl <sub>2</sub> 40 sccm, flux Ar 25 sccm	pour retirer la résine  attention aux durées pour ne pas percer enlever totalement le masque sélectivité diamant vs masque O <sub>2</sub>
5	DRG	<u>RETIRER LE MASQUE</u>  Nettoyage masque SiO <sub>2</sub> : immersion 60s dans BOE 6:1 5 min	

#### A.2.4 Nettoyage triple acides

Voici la procédure pour nettoyer les diamants, basée sur une solution bouillante de trois acides,  $HNO_3 : H_2SO_4 : HClO_4$  1 : 1 : 1. Les fumées de l'acide perchlorique doivent demeurer dans le circuit fermé composé des deux ballons et de la colonne à distillation. Toutes les manipulations doivent être menées sous la hotte des salles propres #1. Pendant le chauffage, toujours placer le bouclier de plexiglass pour englober la manipulation sous le banc humide. Par simplicité, eau signifie eau déionisée et l'eau du robinet n'est utilisée que pour le refroidissement de la colonne de distillation. Pour toute question sur la procédure, s'adresser à David Roy-Guay ou Christian Sarra-Bournet. Noter que la procédure au total demande une demi-journée de manipulations. Toujours informer les responsables des salles propres de cette manipulation et réserver le banc humide.

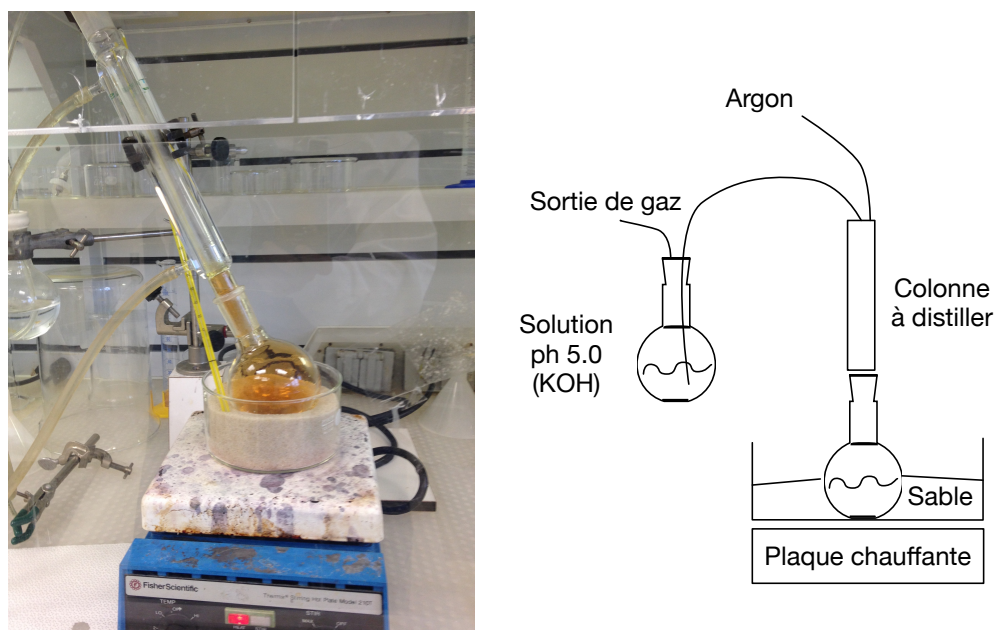


FIGURE A.1 Montage pour le bouillage d'acides.

1. Effectuer un nettoyage aux acides des échantillons pour retirer toute impureté métallique. Puis faire un nettoyage sonore acétone, IPA, eau déionisée 5 minutes chacun pour retirer tout contaminant. Des contaminants organiques peuvent déclencher des réactions exothermiques dangereuses.
2. Remplir de sable d'Ottawa le grand cristalliseur jusqu'au tiers.

3. Mettre en place les bras de maintien et chauffer (sur la plaque chauffante) le sable à l'intensité maximale.
4. Pendant ce temps, mettre en place le thermomètre, la colonne de distillation, le ballon d'eau de condensation des vapeurs d'acide et les tuyaux pour amener l'argon. Préparer le bouchon pour la purge à l'argon et le fixer au haut de la colonne.
5. Préparer un ballon avec 100 ml de KOH 0.02 M et y fixer le bouchon pour la sortie des gaz et le tuyau bulleur. Fixer le ballon à une pince.
6. Tester le débit d'eau dans la colonne de distillation dans la configuration à contre-courant au maximum pour s'assurer que les tubes sont bien en place.
7. Placer les échantillons de diamant dans le gros ballon.
8. Verser 5 ml l'acide nitrique  $HNO_3$  dans le ballon, puis 5 ml d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  et 5 ml d'acide perchlorique  $HClO_4$  lentement. Déposer le ballon dans le sable en s'assurant de bien enterrer le ballon pour que le sable soit à la hauteur de l'acide dans le ballon.
9. Fixer la colonne de distillation et le thermomètre dans le sable donner une mesure approximative de la température des acides. Démarrez le flux d'argon à 2 bulles par seconde et régler le débit d'eau à un faible niveau.
10. Après 15-30 minutes, les acides commenceront à bouillir. Augmenter un peu le débit d'eau afin que la condensation ne dépasse pas la moitié de la colonne.
11. Surveiller constamment le ballon chauffé. Si aucune bulle ne se forme pour 5 minutes, augmenter la chaleur de 5%. Noter que des fumées rouges se formeront, en raison de la rupture de  $HNO_3$  sous la forme de  $N_2O$ .
12. Après 30-45 minutes de bouillage ou absence de bulles, éteindre la plaque chauffante et attendre que les fumées se re-condensent. Attendre que les acides refroidissent à température ambiante. Pour accélérer le processus, le ballon peut être transféré dans un bécher pour refroidir plus rapidement.
13. Verser la solution d'acides dans un bécher en prenant soin de garder les échantillons dans le ballon. Disposer du mélange d'acides dans la récupération à cet effet.

14. Verser lentement de l'eau jusqu'au deux tiers du le ballon afin de le rincer. Verser le contenu avec les échantillons dans un grand bécher et répéter si des échantillons restent pris dans le ballon.
15. Dans un autre bécher rempli d'eau, transférer les échantillons pour les rincer, puis les sécher au jet d'azote.
16. Laver toute la verrerie.



## Bibliographie

- [1] Y. C. Yeo, T. J. King et C. Hu. MOSFET gate leakage modeling and selection guide for alternative gate dielectrics based on leakage considerations. *IEEE Transactions on Electron Devices* **50**(4), 1027–1035 (2003).
- [2] Jack Wells. Incite program overview may 15, 2012. Technical report, U.S. Department of Energy, (2012).
- [3] J. Clarke et F. K. Wilhelm. Superconducting quantum bits. *Nature* **453**(7198), 1031–1042 (2008).
- [4] M. H. Devoret et R. J. Schoelkopf. Superconducting Circuits for Quantum Information : An Outlook. *Science* **339**(6124), 1169–1174 (2013).
- [5] R. Blatt et C. F. Roos. Quantum simulations with trapped ions. *Nature Physics* **8**(4), 277–284 (2012).
- [6] F. A. Zwanenburg, A. S. Dzurak, A. Morello, M. Y. Simmons, L. C. L. Hollenberg, G. Klimeck, S. Rogge, S. N. Coppersmith et M. a. Eriksson. Silicon quantum electronics. *Reviews of Modern Physics* **85**, 961–1019 (2013).
- [7] M. Pioro-Ladrière, T. Obata, Y. Tokura, Y.-S. Shin, T. Kubo, K. Yoshida, T. Taniyama et S. Tarucha. Electrically driven single-electron spin resonance in a slanting Zeeman field. *Nature Physics* **4**(10), 776–779 (2008).
- [8] R. J. Warburton. Single spins in self-assembled quantum dots. *Nature Materials* **12**(6), 483–493 (2013).
- [9] 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* **107**(19), 8513–8518 (2010).
- [10] H. Kraus, V. A. Soltamov, D. Riedel, S. V ath, F. Fuchs, A. Sperlich, P. G. Baranov, V. Dyakonov et G. V. Astakhov. Room-temperature quantum microwave emitters based on spin defects in silicon carbide. *Nature Physics* **10**(12), 157–162 (2013).
- [11] M. Widmann, S.Y. Lee, T. Rendler, N. T. Son, H. Fedder, S. Paik, L. P. Yang, N. Zhao, S. Yang, I. Booker, A. Denisenko, M. Jamali, S. A. Momenzadeh, I. Gerhardt, T. Ohshima, A. Gali, E. Janz en et J. Wrachtrup. Coherent control

- of single spins in silicon carbide at room temperature. *Nature Materials* , 1–5 (2014).
- [12] D.J. Christle, A. L. Falk, P. Andrich, P. V. Klimov, J. U. Hassan, Nguyen T Son, E. Janzén, T. Ohshima et D. D. Awschalom. Isolated electron spins in silicon carbide with millisecond coherence times. *Nature materials* , 1–4 (2014).
- [13] J. Tribollet, J. Behrends et K. Lips. Ultra long spin coherence time for fe 3+ in zno : A new spin qubit. *Europhysics Letters* **84**(2), 20009 (2008).
- [14] S. Y. Lee, M. Widmann, T. Rendler, M. W. Doherty, T. M. Babinec, S. Yang, M. Eyer, P. Siyushev, B. J. M. Hausmann, M. Loncar, Z. Bodrog, A. Gali, N. B. Manson, H. Fedder et J. Wrachtrup. Readout and control of a single nuclear spin with a metastable electron spin ancilla. *Nature Nanotechnology* , 1–6 (2013).
- [15] T. Müller, C. Hepp, B. Pingault, E. Neu, S. Gsell, M. Schreck, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, C. Becher et M. Atatüre. Optical signatures of silicon-vacancy spins in diamond. *Nature Communications* **5**, 3328 (2014).
- [16] B. Pingault, J. N. Becker, C. H H Schulte, C. Arend, C. Hepp, T. Godde, A. I. Tartakovskii, M. Markham, C. Becher et M. Atatüre. All-optical formation of coherent dark states of silicon-vacancy spins in diamond. *Physical Review Letters* **113**(26) (2014).
- [17] L. J. Rogers, K. D. Jahnke, M. H. Metsch, A. Sipahigil, J. M. Binder, T. Teraji, H. Sumiya, J. Isoya, M. D. Lukin, P. Hemmer et F. Jelezko. All-optical initialization, readout, and coherent preparation of single silicon-vacancy spins in diamond. *Physical Review Letters* **113**(26), 1–5 (2014).
- [18] G. Davies et M. F. Hamer. Optical Studies of the 1.945 eV Vibronic Band in Diamond. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **348**(1653), 285–298 (1976).
- [19] J.H.N. Loubser et JA Wyk. Electron spin resonance in the study of diamond. *Reports on Progress in Physics* **41**, 1201 (1978).
- [20] A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup et C. Von Borczyskowski. Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers. *Science* **276**(5321), 2012–2014 (1997).
- [21] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber et J. Wrachtrup. Observation of coherent oscillations in a single electron spin. *Physical Review Letters* **92**(7), 76401 (2004).
- [22] L Childress, M V Gurudev Dutt, J M Taylor, a S Zibrov, F Jelezko, J Wrachtrup, P R Hemmer et M D Lukin. Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond. *Science* **314**(5797), 281–5 (2006).
- [23] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, V. Jacques, P. R. Hemmer, F. Jelezko et J. Wrachtrup. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. *Nature Materials* **8**(5), 383–7 (2009).



- [24] F. Shi, X. Rong, N. Xu, Y. Wang, J. Wu, B. Chong, X. Peng, J. Kniepert, R. S. Schoenfeld, W. Harneit, M. Feng et J. Du. Room-Temperature Implementation of the Deutsch-Jozsa Algorithm with a Single Electronic Spin in Diamond. *Physical Review Letters* **105**(4), 2–5 (2010).
- [25] T. Gaebel, M. Domhan, I. Popa, C. Wittmann, P. Neumann, F. Jelezko, J. R. Rabeau, N. Stavrias, A. D. Greentree, S. Prawer, J. Meijer, J. Twamley, P. R. Hemmer et J. Wrachtrup. Room-temperature coherent coupling of single spins in diamond. *Nature Physics* **2**(6), 408–413 (2006).
- [26] M V Gurudev Dutt, L Childress, L Jiang, E Togan, J Maze, F Jelezko, a S Zibrov, P R Hemmer et M D Lukin. Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond. *Science* **316**(5829), 1312–6 (2007).
- [27] T. Van Der Sar, Z. H. Wang, M. S. Blok, H. Bernien, T. H. Taminiau, D. M. Toyli, D. A. Lidar, D. D. Awschalom, R. Hanson et V. V. Dobrovitski. Decoherence-protected quantum gates for a hybrid solid-state spin register. *Nature* **484**(7392), 82–86 (2012).
- [28] Y. Wang, F. Dolde, J. Biamonte, R. Babbush, V. Bergholm, S. Yang, I. Jakobi, P. Neumann, A. Aspuru-Guzik, J. D. Whitfield et J. Wrachtrup. Quantum Simulation of Helium Hydride in a Solid-State Spin Register. *ACS nano* (Xx), 9 (2015).
- [29] A. Peruzzo, J. McClean, P. Shadbolt, M. H. Yung, X. Q. Zhou, P. J. Love, A. Aspuru-Guzik et J. L. O'Brien. A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor. *Nature Communications* **5**, 4213 (2014).
- [30] T. H. Taminiau, J. Cramer, T. Van Der Sar, V. V. Dobrovitski et R. Hanson. Universal control and error correction in multi-qubit spin registers in diamond. *Nature Nanotechnology* (February), 2–7 (2014).
- [31] J. Cramer, N. Kalb, M. A. Rol, B. Hensen, M. S. Blok, M. Markham, D.J. Twitchen, R. Hanson et T. H. Taminiau. Repeated quantum error correction on a continuously encoded qubit by real-time feedback. *Nature Communications* **7**(1508.01388), 11526 (2016).
- [32] P. Neumann, R. Kolesov, B. Naydenov, J. Beck, F. Rempp, M. Steiner, V. Jacques, G. Balasubramanian, M. L. Markham, D. J. Twitchen, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Twamley, F. Jelezko et J. Wrachtrup. Quantum register based on coupled electron spins in a room-temperature solid. *Nature Physics* (2010).
- [33] F. Dolde, I. Jakobi, B. Naydenov, N. Zhao, S. Pezzagna, C. Trautmann, J. Meijer, P. Neumann, F. Jelezko et J. Wrachtrup. Room-temperature entanglement between single defect spins in diamond. *Nature Physics* **9**(3), 139–143 (2013).
- [34] F. Dolde, Y. Bergholm, V. Wang, I. Jakobi, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, P. Neumann, T. Schulte-Herbrüggen, J. Biamonte et J. Wrachtrup. High-fidelity spin entanglement using optimal control. *Nature Communications* **5**, 3371 (2014).

- [35] W. B. Gao, A. Imamoglu, H. Bernien et R. Hanson. Coherent manipulation, measurement and entanglement of individual solid-state spins using optical fields. *Nature Photonics* **9**(6), 363–373 (2015).
- [36] J. P. Hadden, J. P. Harrison, A. C. Stanley-Clarke, L. Marseglia, Y.-L. D. Ho, B. R. Patton, J. L. O’Brien et J. G. Rarity. Strongly enhanced photon collection from diamond defect centers under microfabricated integrated solid immersion lenses. *Applied Physics Letters* **97**(24), 241901 (2010).
- [37] L. Marseglia, J. P. Hadden, A. C. Stanley-Clarke, J. P. Harrison, B. Patton, Y.-L. D. Ho, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Meijer, P. R. Dolan, J. M. Smith, J. G. Rarity et J. L. O’Brien. Nanofabricated solid immersion lenses registered to single emitters in diamond. *Applied Physics Letters* **98**(13), 133107 (2011).
- [38] Ph. Tamarat, T. Gaebel, J. Rabeau, M. Khan, A. Greentree, H. Wilson, L. Hollenberg, S. Prawer, P. Hemmer, F. Jelezko et J. Wrachtrup. Stark Shift Control of Single Optical Centers in Diamond. *Physical Review Letters* **97**(8), 1–4 (2006).
- [39] H. Bernien, B. Hensen, W. Pfaff, G. Koolstra, M. S. Blok, L. Robledo, T. H. Taminiau, M. Markham, D. J. Twitchen, L. Childress et R. Hanson. Heralded entanglement between solid-state qubits separated by three metres. *Nature* **497**(7447), 86–90 (2013).
- [40] W. Pfaff, B. Hensen, H. Bernien, S. B. van Dam, M. S. Blok, T. H. Taminiau, M. J. Tiggelman, R. N. Schouten, M. Markham, D. J. Twitchen et R. Hanson. Unconditional quantum teleportation between distant solid-state quantum bits. *Science* **532** (2014).
- [41] B. Hensen, H. Bernien, A. E. Dréau, A. Reiserer, N. Kalb, M. S. Blok, J. Ruitenberg, R. F. L. Vermeulen, R. N. Schouten, C. Abellán, W. Amaya, V. Pruneri, M. W. Mitchell, M. Markham, D. J. Twitchen, D. Elkouss, S. Wehner, T. H. Taminiau et R. Hanson. Loophole-free Bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres. *Nature* **526**(7575), 682–686 (2015).
- [42] X. Zhu, S. Saito, A. Kemp, K. Kakuyanagi, S. I. Karimoto, H. Nakano, W. J. Munro, Y. Tokura, M. S. Everitt, K. Nemoto, M. Kasu, N. Mizuochi et K. Semba. Coherent coupling of a superconducting flux qubit to an electron spin ensemble in diamond. *Nature* **478**(7368), 221–224 (2011).
- [43] D. Marcos, M. Wubs, J. M. Taylor, R. Aguado, M. D. Lukin et A. S. Sørensen. Coupling nitrogen-vacancy centers in diamond to superconducting flux qubits. *Physical Review Letters* **105**(21), 1–4 (2010).
- [44] J. H. Wesenberg, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, J. J. L. Morton, R. J. Schoelkopf, D. I. Schuster et K. Mølmer. Quantum Computing with an Electron Spin Ensemble. *Physical Review Letters* **070502**, 1–4 (2009).
- [45] Y. Kubo, C. Grezes, A. Dewes, T. Umeda, J. Isoya, H. Sumiya, N. Morishita, H. Abe, S. Onoda, T. Ohshima, V. Jacques, A. Dréau, J.-F. Roch, I. Diniz, A. Auffèves, D. Vion, D. Esteve et P. Bertet. Hybrid Quantum Circuit with a Super-

- conducting Qubit Coupled to a Spin Ensemble. *Physical Review Letters* **107**(22), 220501 (2011).
- [46] Y. Kubo, I. Diniz, A. Dewes, V. Jacques, A. Dréau, J.-F. Roch, A. Auffeves, D. Vion, D. Esteve et P. Bertet. Storage and retrieval of a microwave field in a spin ensemble. *Physical Review A* **85**(1), 1–7 (2012).
- [47] A. Bienfait, J. J. Pla, Y. Kubo, M. Stern, X. Zhou, C. C. Lo, C. D. Weis, T. Schenkel, M. L. W. Thewalt, D. Vion, D. Esteve, B. Julsgaard, K. Moelmer, J. J. L. Morton et P. Bertet. Reaching the quantum limit of sensitivity in electron spin resonance. *Nature Nanotechnology* **11**, 10 (2015).
- [48] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz et C. L. Degen. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond : Nanoscale Sensors for Physics and Biology. *Annual Review of Physical Chemistry* **65**(1), 83–105 (2014).
- [49] 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**(7), 70801 (2010).
- [50] P. Neumann, I. Jakobi, F. Dolde, C. Burk, R. Reuter, G. Waldherr, Jan H., T. Wolf, A. Brunner, J. H. Shim, D. Suter, H. Sumiya, J. Isoya et J. Wrachtrup. High precision nano scale temperature sensing using single defects in diamond. *Nano Letters* , 1–5 (2013).
- [51] 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* **110**(21), 8417–21 (2013).
- [52] G. Kucsko, P. C. Maurer, N. Y. Yao, M. Kubo, H. J. Noh, P. K. Lo, H. Park et M. D. Lukin. Nanometre-scale thermometry in a living cell. *Nature* **500**(7460), 54–8 (2013).
- [53] Eric V. A. N. Oort et M. Glasbeek. Electric-field-induced modulation of spin echoes of NV centers in diamond. *Chemical Physics Letters* **168**(6), 529–532 (1990).
- [54] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko et J. Wrachtrup. Electric-field sensing using single diamond spins. *Nature Physics* **7**(6), 459–463 (2011).
- [55] E. R. MacQuarrie, T. A. Gosavi, N. R. Jungwirth, S. A. Bhave et G. D. Fuchs. Mechanical Spin Control of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond. *Physical Review Letters* **111**(22), 227602 (2013).
- [56] P. Ouartchaiyapong, K. W. Lee, B. A. Myers et A. C. Bleszynski Jayich. Dynamic strain-mediated coupling of a single diamond spin to a mechanical resonator. *Nature communications* **5**, 4429 (2014).

- [57] E. R. MacQuarrie, T. A. Gosavi, A. M. Moehle, N. R. Jungwirth, S. A. Bhawe et G. D. Fuchs. Coherent control of a nitrogen-vacancy center spin ensemble with a diamond mechanical resonator. *Optica* **2**(3), 233 (2015).
- [58] E. R. MacQuarrie, T. A. Gosavi, S. A. Bhawe et G. D. Fuchs. Continuous dynamical decoupling of a single diamond nitrogen-vacancy center spin with a mechanical resonator. *Physical Review B* **92**(22), 1–13 (2015).
- [59] K. Stannigel, P. Rabl, A. S. Sørensen, P. Zoller et M. D. Lukin. Optomechanical transducers for long-distance quantum communication. *Physical Review Letters* **105**, 220501 (2010).
- [60] M. S. Grinolds, P. Maletinsky, S. Hong, M. D. Lukin, R. L. Walsworth et A. Yacoby. Quantum control of proximal spins using nanoscale magnetic resonance imaging. *Nature Physics* **7**(9), 687–692 (2011).
- [61] H. J. Mamin, M. H. Sherwood et D. Rugar. Detecting external electron spins using nitrogen-vacancy centers. *Physical Review B* **86**(19), 195422 (2012).
- [62] Philip H. Nv diamond micro-magnetometer baseline studies. Technical report, Texas Engineering Experiment Station, (2009).
- [63] JM Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, PR Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth et MD Lukin. High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution. *Nature Physics* **4**(10), 810–816 (2008).
- [64] 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**(6000), 60–3 (2010).
- [65] B. Naydenov, F. Dolde, L. Hall, C. Shin, H. Fedder, L. Hollenberg, F. Jelezko et J. Wrachtrup. Dynamical decoupling of a single-electron spin at room temperature. *Physical Review B* **83**(8), 1–4 (2011).
- [66] L. Pham, N. Bar-Gill, C. Belthangady, D. Le Sage, P. Cappellaro, M. Lukin, A. Yacoby et R. Walsworth. Enhanced solid-state multispin metrology using dynamical decoupling. *Physical Review B* **86**(4), 1–5 (2012).
- [67] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P.R. Hemmer et A. Krueger. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions. *Nature* **455**(7213), 648–651 (2008).
- [68] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. Gurudev Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth et M. D. Lukin. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. *Nature* **455**(7213), 644–7 (2008).
- [69] L. Rondin, J.-P. Tetienne, P. Spinicelli, C. Dal Savio, K. Karrai, G. Dantelle, a. Thiaville, S. Rohart, J.-F. Roch et V. Jacques. Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer. *Applied Physics Letters* **100**(15), 153118 (2012).

- [70] L. Rondin, J.-P. Tetienne, S. Rohart, A. Thiaville, T. Hingant, P. Spinicelli, J.-F. Roch et V. Jacques. Stray-field imaging of magnetic vortices with a single diamond spin. *Nature Communications* **4**, 2279 (2013).
- [71] D. Rugar, H. J. Mamin, M. H. Sherwood, M. Kim, C. T. Rettner, K. Ohno et D. D. Awschalom. Proton magnetic resonance imaging using a nitrogen-vacancy spin sensor. *Nature Nanotechnology* , 1–5 (2014).
- [72] L. T. Hall, D. A. Simpson et L.C.L. Hollenberg. Nanoscale sensing and imaging in biology using the nitrogen-vacancy center in diamond. *MRS Bulletin* **38**(02), 162–167 (2013).
- [73] M. Pelliccione, B. A. Myers, L. M. A. Pascal, A. Das et A. C. Bleszynski Jayich. Two-dimensional nanoscale imaging of gadolinium spins via scanning probe relaxometry with a single spin in diamond. *Physical Review Applied* **2**, 054014 (2014).
- [74] S. Steinert, F. Ziem, L. T. Hall, A. Zappe, M. Schweikert, N. Götz, A. Aird, G. Balasubramanian, L. Hollenberg et J. Wrachtrup. Magnetic spin imaging under ambient conditions with sub-cellular resolution. *Nature Communications* **4**, 1607 (2013).
- [75] D. R. Glenn, K. Lee, H. Park, R. Weissleder, A. Yacoby, M. D. Lukin, H. Lee, R. L. Walsworth et C. B. Connolly. Single-cell magnetic imaging using a quantum diamond microscope. *Nature Methods* **12**(8), 12–16 (2015).
- [76] T. Wolf, P. Neumann, K. Nakamura, H. Sumiya, T. Ohshima, J. Isoya et J. Wrachtrup. Subpicotesla diamond magnetometry. *Physical Review X* **5**(4), 1–10 (2015).
- [77] D. Awschalom, R. Epstein et R. Hanson. The diamond age of spintronics. *Scientific American Magazine* **297**(4), 84–91 (2007).
- [78] D. Roy-Guay, M. Pioro-Ladrière, D. Morris, A. Tallaire, J. Achard et D. Drouin. Cathodoluminescence and Photoluminescence of NV Centers. *International Journal of Nanoscience* **11**(04), 1240016 (2012).
- [79] A. Gali, E. Janzén, P. Deák, G. Kresse et E. Kaxiras. Theory of Spin-Conserving Excitation of the N-V- Center in Diamond. *Physical Review Letters* **103**(18), 1–4 (2009).
- [80] A. Gali. Theory of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond and its application to the realization of a qubit. *Physical Review B* **79**(23), 1–6 (2009).
- [81] J. Harrison, M. Sellars et N. Manson. Measurement of the optically induced spin polarisation of N-V centres in diamond. *Diamond and Related Materials* **15**(4-8), 586–588 (2006).
- [82] N. Manson, J. Harrison et M. Sellars. Nitrogen-vacancy center in diamond : Model of the electronic structure and associated dynamics. *Physical Review B* **74**(10), 1–11 (2006).

- [83] G. D. Fuchs, V. V. Dobrovitski, R. Hanson, A. Batra, C. D. Weis, T. Schenkel et D. D. Awschalom. Excited-State spectroscopy using single spin manipulation in diamond. *Physical Review Letters* **101**(11), 117601 (2008).
- [84] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics, Rev. ed.* Addison-Selsley, (1994).
- [85] C. Cohen-Tannoudji, D. Diu et F. Laloë. *Mecanique quantique II.* Hermann, (2000).
- [86] 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**(10), 103033 (2012).
- [87] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup et L. C. L. Hollenberg. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. *Physics Reports* **528**(1), 1–45 (2013).
- [88] 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**(5874), 352–5 (2008).
- [89] F. H. L. Koppens, D. Klauser, W. A. Coish, K. C. Nowack, L. P. Kouwenhoven, D. Loss et L. M. K. Vandersypen. Universal phase shift and nonexponential decay of driven single-spin oscillations. *Physical Review Letters* **99**(10), 1–4 (2007).
- [90] 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**(19), 1–8 (2011).
- [91] D. Budker et M. Romalis. Optical magnetometry. *Nature Physics* **3**(4), 227–234 (2007).
- [92] P. Cappellaro et M. Lukin. Quantum correlation in disordered spin systems : Applications to magnetic sensing. *Physical Review A* **80**(3), 032311 (2009).
- [93] H. Clevenson, M. E. Trusheim, T. Schroder, C. Teale, D. Braje et D. Englund. Broadband magnetometry and temperature sensing with a light trapping diamond waveguide. *Nature Physics* **11**, 393–397 (2015).
- [94] 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**(7366), 574–578 (2011).
- [95] B. J. Maertz, A. P. Wijnheijmer, G. D. Fuchs, M. E. Nowakowski et D. D. Awschalom. Vector magnetic field microscopy using nitrogen vacancy centers in diamond. *Applied Physics Letters* **96**(9), 092504 (2010).
- [96] H.P. Bovenkerk, F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong et R.H. Wentorf. Preparation of Diamond. *Nature* **184**(4693), 1094–1098 (1959).

- [97] K. Ohno, F. Joseph H., Lee C. Bassett, Bryan A. Myers, David M. Toyli, Ania C. Bleszynski Jayich, Christopher J. Palmstrom et David D. Awschalom. Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping. *Applied Physics Letters* **101**(8) (2012).
- [98] Brian C. W. *Transmission Line Design Handbook*. Artech House, (1991).
- [99] A.M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond : A Data Handbook*. Springer, (2001).
- [100] D. Maydan. Acousto-optical pulse modulators. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **6**(1), 15–24 (1970).
- [101] G. Davies. The Jahn-Teller effect and vibronic coupling at deep levels in diamond. *Reports on Progress in Physics* **44**(7), 787 (1981).
- [102] C.H. Su, A. D. Greentree et L. C. L. Hollenberg. Towards a picosecond transform-limited nitrogen-vacancy based single photon source. *Optics express* **16**(9), 6240–6250 (2008).
- [103] V. Acosta, E. Bauch, M. Ledbetter, C. Santori, K.-M. Fu, P. Barclay, R. Beausoleil, H. Linget, J. Roch, F. Treussart, S. Chemerisov, W. Gawlik et D. Budker. Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications. *Physical Review B* **80**(11), 1–15 (2009).
- [104] J Rosa, M Vaněček, M Nesládek et L M Stals. Photoionization cross-section of dominant defects in CVD diamond. *Diamond and Related Materials* **8**(2-5), 721–724 (1999).
- [105] T. Ishikawa, K. M. C. Fu, C. Santori, V. M. Acosta, R. G. Beausoleil, H. Watanabe, S. Shikata et K. M. Itoh. Optical and spin coherence properties of nitrogen-vacancy centers placed in a 100 nm thick isotopically purified diamond layer. *Nano letters* **12**(4), 2083–7 (2012).
- [106] M. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard et J. Garrido. Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond. *Physical Review B* **83**(8), 1–4 (2011).
- [107] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques et J.-F. Roch. Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nano-diamonds. *Physical Review B* **82**(11), 1–5 (2010).
- [108] B. Grotz, M. V. Hauf, M. Dankerl, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard et J. A. Garrido. Charge state manipulation of qubits in diamond. *Nature Communications* **3**, 729 (2012).
- [109] Sh. Cui et E. L. Hu. Increased negatively charged nitrogen-vacancy centers in fluorinated diamond. *Applied Physics Letters* **103**(5), 051603 (2013).
- [110] T. W. Shanley, A. A. Martin, I. Aharonovich et M. Toth. Localized chemical switching of the charge state of nitrogen-vacancy luminescence centers in diamond. *Applied Physics Letters* **105**(6), 063103 (2014).

- [111] B. K. Ofori-Okai, S. Pezzagna, K. Chang, M. Loretz, R. Schirhagl, Y. Tao, B. A. Moores, K. Groot-Berning, J. Meijer et C. L. Degen. Spin properties of very shallow nitrogen vacancy defects in diamond. *Physical Review B* **86**(8), 081406 (2012).
- [112] T. Staudacher, F. Ziem, L. Häussler, R. Stöhr, S. Steinert, F. Reinhard, J. Scharpf, A. Denisenko et J. Wrachtrup. Enhancing the spin properties of shallow implanted nitrogen vacancy centers in diamond by epitaxial overgrowth. *Applied Physics Letters* **101**(21), 212401 (2012).
- [113] B.A. Myers, A. Das, M.C. Dartiailh, K. Ohno, D.D. Awschalom et A. Bleszynski Jayich. Probing Surface Noise with Depth-Calibrated Spins in Diamond. *Physical Review Letters* **113**(2), 027602 (2014).
- [114] 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**(1), 013064 (2013).
- [115] A. Gali, MA. Fyta et E. Kaxiras. Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond : Electronic structure and hyperfine tensors. *Physical Review B* **77**(15), 1–12 (2008).
- [116] A. Gali, T. Simon et J. E. Lowther. Ab initio study of local vibration modes of nitrogen-vacancy centre in diamond. *New Journal of Physics* **13**, 25016 (2011).
- [117] V. M. Huxter, T. A. A. Oliver, D. Budker et G. R. Fleming. Vibrational and electronic dynamics of nitrogen–vacancy centres in diamond revealed by two-dimensional ultrafast spectroscopy. *Nature Physics* **9**(10), 1–4 (2013).
- [118] J. R. Rabeau, P. Reichart, G. Tamanyan, D. N. Jamieson, S. Prawer, F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan et J. Wrachtrup. Implantation of labelled single nitrogen vacancy centers in diamond using  $^{15}\text{N}$ . *Applied Physics Letters* **88**(2), 023113 (2006).
- [119] C. S. Shin, C. E. Avalos, M. C. Butler, H. J. Wang, S. J. Seltzer, R. B. Liu, Al. Pines et V. S. Bajaj. Suppression of electron spin decoherence of the diamond NV center by a transverse magnetic field. *Physical Review B* **88**(16), 1–20 (2013).
- [120] 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**(8), 3168–3172 (2010).
- [121] M. Chipaux, A. Tallaire, J. Achard, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques, J. F. Roch et T. Debuisschert. Magnetic imaging with an ensemble of nitrogen-vacancy centers in diamond. *The European Physical Journal D* **69**(7), 166 (2015).
- [122] D. Le Sage, K. Arai, D. R. Glenn, S. J. DeVience, L. M. Pham, L. Rahn-Lee, M. D. Lukin, a. Yacoby, a. Komeili et R. L. Walsworth. Optical magnetic imaging of living cells. *Nature* **496**(7446), 486–489 (2013).



- [123] L M Pham, D Le Sage, P L Stanwix, T K Yeung, D Glenn, a Trifonov, P Cappel- laro, P R Hemmer, M D Lukin, H Park, a Yacoby et R L Walsworth. Magnetic field imaging with nitrogen-vacancy ensembles. *New Journal of Physics* **13**(4), 045021 (2011).
- [124] S. Steinert, F. Dolde, P. Neumann, A. Aird, B. Naydenov, G. Balasubramanian, F. Jelezko et J. Wrachtrup. High sensitivity magnetic imaging using an array of spins in diamond. *The Review of scientific instruments* **81**(4), 043705 (2010).
- [125] a. Nowodzinski, M. Chipaux, L. Toraille, V. Jacques, J.-F. Roch et T. Debuiss- chert. Nitrogen-Vacancy centers in diamond for current imaging at the redistributive layer level of Integrated Circuits. *Microelectronics Reliability* **55**(9-10), 2–6 (2015).
- [126] D. A. Simpson, J. P. Tetienne, J. M. McCoey, K. Ganesan, L. T. Hall, S. Petrou, R. E. Scholten et L. C. Hollenberg. Magneto-optical imaging of thin magnetic films using spins in diamond. *Scientific Reports* **6**, 22797 (2016).
- [127] F Dolde, H Fedder, M W Doherty, T Nobauer, F Rempp, G Balasubramanian, T Wolf, F Reinhard, L C L Hollenberg, F Jelezko et J Wrachtrup. Electric-field sensing using single diamond spins. *Nat Phys* (2011).
- [128] 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**(5959), 1520–1522 (2009).
- [129] B. J.M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, T. M. Babinec, K. Martinick, M. Mc- Cutcheon, P.R. Hemmer et M. Lončar. Fabrication of diamond nanowires for quantum information processing applications. *Diamond and Related Materials* **19**(5-6), 621–629 (2010).
- [130] D.S. Hwang, T. Saito et N. Fujimori. New etching process for device fabrication using diamond. *Diamond and Related Materials* **13**(11-12), 2207–2210 (2004).
- [131] C.L. Lee, E. Gu, M.D. Dawson, I. Friel et G.A. Scarsbrook. Etching and micro-optics fabrication in diamond using chlorine-based inductively-coupled plasma. *Diamond and Related Materials* **17**(7-10), 1292–1296 (2008).
- [132] I. Friel, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, N. Perkins, D. J. Twitchen et G. A. Scarsbrook. Control of surface and bulk crystalline quality in single crystal diamond grown by chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials* **18**(5-8), 808–815 (2009).
- [133] H. Watanabe, T. Kitamura, S. Nakashima et S. Shikata. Cathodoluminescence characterization of a nitrogen-doped homoepitaxial diamond thin film. *Journal of Applied Physics* **105**(9), 093529 (2009).
- [134] E. Kim, V. M. Acosta, E. Bauch, D. Budker et P. R. Hemmer. Electron spin reso- nance shift and linewidth broadening of nitrogen-vacancy centers in diamond as a function of electron irradiation dose. *Applied Physics Letters* **101**(8), 82410 (2012).

- [135] J. Schwartz, S. Aloni, D. F. Ogletree et T. Schenkel. Effects of low-energy electron irradiation on formation of nitrogen–vacancy centers in single-crystal diamond. *New Journal of Physics* **14**(4), 043024 (2012).
- [136] H. Zhang, I. Aharonovich, D. R. Glenn, R. Schalek, A. P. Magyar, J. W. Lichtman, E. L. Hu et R. L. Walsworth. Silicon-vacancy color centers in nanodiamonds : Cathodoluminescence imaging markers in the near infrared. *Small* **10**(10), 1908–1913 (2014).
- [137] T. Gaebel, M. Domhan, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, a. Greentree, S. Praver, E. Trajkov, P.R. Hemmer et J. Wrachtrup. Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond. *Applied Physics B* **82**(2), 243–246 (2005).