



HAL
open science

Spectroscopie haute résolution d'ensembles de centres colorés du diamant pour des expériences d'optique quantique

Louis Nicolas

► **To cite this version:**

Louis Nicolas. Spectroscopie haute résolution d'ensembles de centres colorés du diamant pour des expériences d'optique quantique. Physique [physics]. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLEE066 . tel-03185648

HAL Id: tel-03185648

<https://theses.hal.science/tel-03185648>

Submitted on 30 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Ecole Normale Supérieure

Spectroscopie haute résolution d'ensembles de centres colorés du diamant pour des expériences d'optique quantique

Soutenue par

Louis Nicolas

Le 19/11/2019

École doctorale n°564

Physique en Île-de-France

Spécialité

Physique

Composition du jury :

Philippe GOLDNER Professeur, Chimie Paristech	<i>Président</i>
Christophe COUTEAU Professeur, Université de Technologie de Troyes	<i>Rapporteur</i>
Philippe TAMARAT Professeur des universités, Institut d'Optique d'Aquitaine	<i>Rapporteur</i>
Elke NEU Professeur assistant, Universität des Saarlandes	<i>Examineur</i>
Christophe GALLAND Professeur boursier, Ecole Polytechnique de Lausanne	<i>Examineur</i>
Gabriel HETET Maître de conférences, Ecole Normale Supérieure	<i>Directeur de thèse</i>
Vincent JACQUES Chargé de recherche, Université de Montpellier	<i>Invité</i>

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été particulièrement enrichissantes, et ce, grâce aux personnes avec lesquelles j'ai travaillé.

Tout d'abord, j'aimerais remercier Gabriel Hétet pour m'avoir accordé sa confiance alors qu'il était en train de monter son équipe de recherche. Nos échanges scientifiques très riches en idées variées ont œuvré à la réussite de ma thèse et permis d'obtenir des résultats originaux. Dans ce cadre, je tiens également à remercier Tom Delord, mon compagnon dans cette aventure qu'est la thèse de doctorat ainsi que tous les collègues ayant fait partie de notre équipe, en commençant par Paul Huillery le post-doc dont l'arrivée nous a été à tous très profitable, puis les stagiaires de L3 et de M2 ayant travaillé sur ma manip, Ganaël Roelland et Baptiste Vindolet ainsi que Clément Pellet-Mary qui prendra ma suite, et enfin tous ceux qui sont passés au labo, Lucien Schwab et Martina Bodini, Louis Lecordier et Maxime Perdriat, ce-dernier assurant également la relève de thésards.

Le travail mené dans notre équipe n'aurait pu être fructueux sans nos collaborations avec des chercheurs spécialisés dans le matériau dont nous étudions les propriétés optiques, le diamant. J'aimerais souligner notre collaboration étroite et féconde avec le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux de l'université Paris 13 incarné par les chercheurs Alexandre Tallaire, Mary de Feudis, Jocelyn Achard et Mehmel Lahcene. Je souhaite les remercier de tout cœur pour les échanges scientifiques et amicaux que nous avons pu entretenir et pour nous avoir fait confiance en ce qui concerne la caractérisation de leurs échantillons qui se sont révélés très prometteurs quant à la réalisation d'expériences d'optique quantique originales.

Je suis également particulièrement reconnaissant envers Elke Neu qui nous a conseillé et orienté vers l'étude des pointes en diamant produites par Artech Carbon ce qui a conduit aux résultats les plus importants de ma thèse.

Dans cette recherche de l'échantillon idéal, je remercie également Christoph Becher et Jonas Becker avec qui nous avons travaillé à la gravure de lentilles à immersion solide ainsi que Sébastien Pezzagna qui m'a accueilli à Leipzig pour implanter des centres NV.

Nos collaborations n'ont pas seulement porté sur l'aspect échantillon mais ont aussi pu revêtir une portée théorique. Je remercie ainsi Vincent Jacques, Pierre Jamonneau et Raul Coto qui ont contribué à la publication de mon premier article en tant que premier auteur portant sur le piégeage cohérent de population lorsque la désexcitation spontanée est induite par un contrôle externe.

J'aimerais également remercier chaleureusement toute l'équipe Nano-Optique, qui a su entretenir un cadre propice à la discussion scientifique et technique dont mon expérience à beaucoup profité. En commençant par mes collègues de tous les jours, les autres thésards, je tiens à remercier Christophe Raynaud, Théo Claude et Antoine Borel, les nanotubistes, ainsi qu'Hadrien Vergnet et Romaric Le Goff qui nous a mis à disposition des obturateurs

de sa conception dont l'utilisation nous a été précieuse. Je tiens également à remercier les permanents qui ont toujours été disponibles pour nous apporter leur aide : Yannick Chassagneux, Carole Diederichs, Emmanuel Baudin et Christophe Voisin.

Mon travail de thèse a bénéficié de tous les services techniques offerts par le laboratoire. Ainsi, j'aimerais insister sur l'aide précieuse apportée par Aurélie Pierret, José Palomo et Michael Rosticher en salle blanche, allant du dépôt d'or sur des micro-billes de silice à la microscopie électronique en passant par l'impression de masque pour l'implantation de centres colorés. Le développement de mon expérience n'aurait pas été possible sans l'interaction étroite avec le bureau d'étude pour la conception des porte-échantillons par exemple. Ce travail a impliqué différents acteurs que je tiens à remercier : Pascal Morfin pour le dessin et la conception des pièces, Jean-Michel Isac pour la gestion de l'atelier de mécaniques et toute l'équipe de techniciens pour avoir fabriqué des pièces essentiels au fonctionnement du dispositif expérimental. Je remercie également Claude Dodray et Anne Denis pour leur aide relative aux systèmes d'acquisition. Je souhaite remercier toute l'équipe de maintenance particulièrement réactive, nommément Didier Courtiade, Catherine Gripe, Célia Ruschinzik et Theo Charpentier. Anne Matignon, Olga Hodges et Christine Chambon du service administratif doivent également avoir une place de choix dans ces remerciements du fait de leur assistance précieuse. Enfin, cette liste étant bien entendu non-exhaustive, je tiens à remercier tous les collègues de feu laboratoire Pierre Aigrain ainsi que du laboratoire de physique de l'ENS qui rendent le travail efficace et agréable.

Ces trois années de thèse ont abouti à la rédaction d'un manuscrit suivi de la soutenance. Il est donc temps de remercier chaudement Christophe Couteau et Philippe Tamarat pour avoir accepté d'en être les rapporteurs ainsi que tous les autres membres du jury présidé par Philippe Goldner et composé d'Elke Neu, Christophe Galland, Gabriel Hétet et Vincent Jacques. Cela a été un réel plaisir de vous présenter le travail réalisé durant ma thèse.

Enfin, je veux remercier tous ceux qui m'ont accompagné durant ces trois années hors du labo. Merci beaucoup à Clotilde pour son soutien quotidien indéfectible. Merci à mes parents et à mes frère et sœur, le repas dominical étant souverain pour se donner du courage. Merci à mes compagnons de musique, de ski, de Val d'Isère à la Marmolada, ou tout simplement, encore une fois, de bons déjeuners et dîners. Merci à tous mes amis et ma famille qui sont venus à ma soutenance et qui en on fait une fête.

Résumé en Français

Le travail décrit dans ce manuscrit porte sur l'élaboration d'une interface atome-champ originale pour un émetteur de la matière condensée : un système de demi-cavité composé d'un miroir et d'une lentille à forte ouverture numérique. Ce système permet de contrôler et en particulier d'augmenter le temps de vie d'un dipôle niché au sein d'un cristal situé au point focal de la lentille alors même que la distance entre l'atome et le miroir est très grande devant la longueur d'onde. En effet, la désexcitation spontanée peut être théoriquement supprimée si la moitié du champ rayonné est collectée par la lentille. Utiliser un tel système permet aussi d'obtenir une interaction forte entre un champ résonant fortement focalisé et l'atome, le champ incident pouvant théoriquement être totalement réfléchi par le dipôle. Pour cet objectif, les centres colorés du diamant sont des atomes artificiels de choix car ils présentent des propriétés de photoluminescence exceptionnelles. De plus, étant logé au sein d'un cristal, il est facile de les intégrer dans un tel système optique.

Une grande partie du travail effectué durant cette thèse a été dédiée à l'élaboration d'une plateforme expérimentale permettant d'étudier les propriétés de photoluminescence dans le domaine visible de systèmes de la matière condensée à température cryogénique afin de trouver les émetteurs adéquats pour réaliser cette interface. Nous avons caractérisé de nouveaux échantillons dans le cadre de collaborations avec des laboratoires spécialisés dans la croissance du diamant. En particulier, ont été observés des signaux de photoluminescence de centres SiV^- et GeV^- dans des nanodiamants synthétisés par dépôt de vapeur chimique. Les largeurs de raie d'émission observées sont inférieures au GHz ce qui est très prometteur quant à l'utilisation de ce type d'échantillons pour des expériences d'électrodynamique quantique.

La photoluminescence de pointes en diamant de taille nanométrique pour la microscopie à force atomique a été particulièrement étudiée. Au sommet de ces pointes, la densité en centres SiV^- est très élevée. Leurs propriétés de photoluminescence à température cryogénique sont exceptionnelles. Nous avons en effet mesuré un élargissement inhomogène inférieur à 10 GHz. La croissance de ces pointes préserve donc la qualité du cristal et permet d'obtenir un ensemble dense d'émetteurs dans une nanostructure ayant des propriétés optiques que l'on attribue en général au diamant massif. Ces échantillons nous ont permis d'identifier un mécanisme de transfert de charge : une excitation optique résonante transfère les centres SiV^- dans un état noir. L'excitation par un laser vert permet de retrouver la photoluminescence des centres colorés. Nous attribuons ce phénomène à la photoionisation des centres colorés sous excitation résonante et au piégeage des charges ainsi libérées par des impuretés d'azote adjacentes. Le laser vert plus énergétique permet de photoioniser ces impuretés et permet ainsi de repeupler l'état brillant du centre SiV^- . Bien que l'état de charge de l'état noir reste à déterminer, ce transfert de charges a pu être utilisé pour mesurer l'élargissement homogène par une technique dite de *persistent hole burning*. Cet

élargissement s'avère être seulement le double de la largeur limitée par le temps de vie.

Enfin, des expériences préliminaires ont été réalisées en demi-cavité. Nous montrons comment la modification du temps de vie peut être mesurée en présence d'élargissement inhomogène en utilisant un second interféromètre en aval de la demi-cavité. Ce filtrage permet aussi de mesurer la cohérence spatiale d'un ensemble d'émetteurs. Le développement de ce système devrait permettre d'observer une augmentation du temps de vie dans un futur proche en utilisant des nanodiamants ainsi que des nanorubies.

Résumé en Anglais

This dissertation presents the elaboration of an original atom-light interface in the solid-state : a half-cavity made out of a mirror and a high numerical aperture lens that allows control and more specifically enhancement of the lifetime of a dipole located at the focus of the lens. Indeed, total suppression of the spontaneous emission is predicted if half of the dipole radiation is collected by the lens even if the distance between the emitter and the mirror is far longer than the wavelength. Such a system also allows strong interaction between the dipole and a highly focused field given that the field can be totally reflected by the dipole. Diamond colored centers are suitable artificial atoms as they exhibit outstanding optical properties. As they are hosted in crystal, it is easy to integrate them in such a system.

The major part of the work realized during this PhD was dedicated to the elaboration of an experimental platform to study photoluminescence properties of condensed matter systems in the visible domain at cryogenic temperatures and to find suitable emitters for an efficient atom-field interface. This set up allows us to characterize new samples as part of collaborations with teams specialized in diamond synthesis. In particular, SiV⁻ and GeV⁻ photoluminescence have been observed in nanodiamonds synthesized by chemical vapor deposition. They exhibit sub-GHz linewidths which is very promising for quantum electrodynamics experiments.

Optical properties of atomic force microscopy diamond tips have been extensively studied. The SiV density at the apex of the tip is very high and their optical properties at cryogenic temperatures are unique : the inhomogeneous broadening is lower than 10 GHz which shows that the growth preserves the crystal quality providing ensembles of emitters with bulk-like optical properties in a nanostructure. Efficient charge state transfer was also observed in this sample : resonant excitation traps the SiV⁻ centers in a dark state only when nitrogen impurities are also present. Green excitation leads to the recovery of the SiV⁻ photoluminescence. We attribute this phenomenon to photoionisation of the SiV⁻ center under resonant excitation and the trapping of the created charge carriers by nitrogen impurities. Further, a more energetic laser light can photoionize these impurities and thus repopulate the bright state. The dark state species is still to be determined but the resonant optical transfer could already be used to measure the homogeneous linewidth via persistent hole burning. This broadening was measured to be only twice the lifetime limit.

Finally, preliminary results have been obtained using a half-cavity. We show how the modification of the lifetime is measured when inhomogeneous broadening is present, by using another interferometer in addition to the half-cavity. This filtering gives access to the longitudinal distribution of the emitters inside the diamond with sub-wavelength resolution. The development of such set-up is likely to enable strong modification of electron

excited state lifetime of impurities within nanodiamonds or nano-rubies.

Table des matières

Remerciements	1
Résumé en Français	3
Résumé en Anglais	5
Table des matières	7
Introduction	9
0.1 Références	13
1 Contexte expérimental : couplage entre la lumière et des émetteurs de la matière condensée	17
1.1 Système à deux niveaux électronique et interaction avec le champ électromagnétique	19
1.2 Systèmes à niveaux discrets de la matière condensée	38
1.3 Références	51
2 Techniques d’investigation de l’interaction entre lumière et atomes nichés dans un solide	57
2.1 La microscopie confocale	59
2.2 Le cryostat	64
2.3 Excitation résonante	67
2.4 Mesures résolues en temps	70
2.5 Caractérisation d’échantillons : nanodiamants contenant des centres SiV et GeV	77
2.6 Références	83
3 Etude des propriétés optiques des centres SiV dans des nano-pyramides par <i>hole burning</i>	85
3.1 Dispositif expérimental et échantillon	88
3.2 Premières observations expérimentales	89
3.3 Centres colorés du diamant et transfert de charges	94
3.4 Dynamique du piégeage dans l’état noir	99
3.5 <i>Persistent hole burning</i> et mesure de la largeur de raie homogène	104
3.6 Perspectives	110
3.7 Références	111

4 Demi-cavité, vers le contrôle et une augmentation du temps de vie d'émetteurs de la matière condensée	115
4.1 Dispositif expérimental	117
4.2 Mesure de la modification du temps de vie d'un émetteur de la matière condensée sous excitation continue	120
4.3 Mesures en présence d'élargissement inhomogène	125
4.4 Mesure de la cohérence spatiale d'une source étendue	137
4.5 Mesure du temps de vie à l'aide d'un laser pulsé	140
4.6 Conclusion	141
4.7 Références	142
Conclusion	143
4.8 Références	145
Annexe : CPT	147

Introduction

Après avoir développé le formalisme de la mécanique quantique au début du XX^{ème} siècle, les chercheurs peuvent désormais étudier en laboratoire atomes et photons à l'échelle individuelle. Cela leur permet de sonder les limites de la théorie quantique tout en développant de nouvelles technologies basées sur les propriétés quantiques de la matière et de la lumière à l'échelle de l'atome et du photon unique : c'est la seconde révolution quantique [10]. Ces développements trouvent des applications en métrologie et mesure quantique¹ [8], en informatique [18] et communications quantiques [15] et permettent de simuler des systèmes complexes de la matière condensée en ayant accès à ses composants élémentaires, c'est ce qu'on appelle la simulation quantique [14].

Les photons, quanta d'énergie électromagnétique, sont de bons candidats pour la transmission d'information quantique. En revanche, ils n'interagissent pas entre eux. Pour pouvoir les manipuler et les faire interagir artificiellement, une interface est nécessaire. Elle peut être constituée d'un système à deux niveaux pouvant interagir avec le champ électromagnétique comme un atome ou une molécule [23]. Dans cette optique, l'interaction photon-atome revêt une importance particulière dans la réalisation de systèmes de communications quantiques par exemple [29], mais aussi de part l'aspect fondamental de l'étude de l'interaction lumière-matière. L'information quantique est enregistrée dans l'état de l'atome ou du photon sous forme de *qubit* qui est une superposition de deux états du système considéré. Le photon est utilisé comme *flying qubit* tandis que l'atome peut constituer un *stationnary qubit*.

Un atome peut être réduit à un système de deux niveaux électroniques d'énergies différentes, celui de plus basse énergie est appelé état fondamental tandis que celui d'énergie plus élevée est appelé état excité. L'atome peut passer d'un état à l'autre en absorbant ou en émettant un photon dont la fréquence correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux. Lorsqu'il est excité convenablement et si la durée de vie est suffisamment longue, n'importe quelle superposition d'états peut lui être imprimée pour constituer un *qubit* utile au traitement de l'information quantique ce qui requiert une interface atome photon efficace. Par la suite, on aura tendance à nommer atome tout système interagissant avec le champ électromagnétique pour lequel on peut isoler deux niveaux que se soit réellement un atome ou non. Les systèmes initialement utilisés pour étudier cette interaction sont les atomes et les ions piégés. Avec le temps, la recherche en matière condensée a vu apparaître de nouveaux émetteurs se comportant comme des atomes [1]. Le confinement d'un ou plusieurs électrons conduit à une discrétisation et à une localisation des états électroniques. On peut alors en isoler deux et utiliser le couplage au champ électromagnétique de la transition correspondante pour réaliser une interface lumière-système à deux niveaux comme précédemment décrit dans le cas de l'atome. On parle alors d'atomes artificiels.

1. En anglais, on parle de *quantum sensing*.

Pour les centres colorés du diamant par exemple, ce confinement est dû à la présence d'impuretés au sein du cristal. De nombreux systèmes de la matière condensée présentent ces propriétés : on peut citer les boîtes quantiques et les nanotubes de carbone en y associant les molécules.

Le passage du système atomique de l'état excité à l'état fondamental en émettant un photon correspond au rayonnement dipolaire décrit par le modèle de Rayleigh. Le rayonnement du dipôle associé à l'atome est ainsi conditionné par son environnement. Ce rayonnement doit être pris en compte lorsque l'on veut interfacer photons et atomes. En effet, pour avoir le meilleur couplage possible, il faut que la densité d'énergie associée au photon au niveau de l'atome soit la plus élevée possible. Plus précisément, les modes spatiaux et temporels de l'onde électromagnétique correspondant au photon et les modes dans lesquels l'atome rayonne doivent se recouvrir le plus possible. Comme nous l'étudierons en détail par la suite, une lentille à grande ouverture numérique qui permet de focaliser fortement la lumière sur l'atome peut faire l'affaire [28]. Des structures photoniques plus complexes permettent d'obtenir un fort couplage. Les cavités optiques sont très utilisées car elles permettent d'augmenter significativement la densité locale d'énergie du champ au niveau de l'atome. Avec l'essor des émetteurs de la matière condensée, un atome artificiel peut être directement placé au sein de guides d'ondes ou de structures photoniques afin d'augmenter le couplage avec la lumière [20]. Un autre moyen d'augmenter ce couplage consiste à placer ces émetteurs au sein de structures plasmoniques [7].

Ces atomes sont également utilisés comme source de lumière quantique. En effet, des photons uniques sont émis par désexcitation spontanée pour être ensuite manipulés. Avoir une source de photons uniques brillante est alors important [27]. Le rayonnement d'un photon par l'atome dépend de son environnement. De la même manière que lorsqu'il s'agit d'augmenter le couplage entre un champ quasi-résonant et l'émetteur, on peut le placer au sein d'un résonateur comme une cavité optique, un cristal photonique ou une structure plasmonique afin d'augmenter le flux de photons émis. Il peut ainsi, lorsque le résonateur et la transition électronique sont accordés, être considérablement augmenté par effet Purcell [3].

Alors qu'un taux d'émission spontanée important est recherché dans le cas des sources de photons uniques, celui-ci peut devenir un inconvénient car il détruit la superposition d'états du système à deux niveaux. En 1970, K.H. Drexhage a montré comment le taux de désexcitation spontanée d'un émetteur est modifié par la proximité d'un miroir [11]. Le temps de vie de l'état excité peut être aussi bien augmenté que diminué selon la distance séparant l'émetteur du miroir. Pour expliquer cette observation, il prend l'exemple d'un miroir hémisphérique. Il prédit que si l'émetteur est placé au centre du miroir, le taux de désexcitation spontanée peut être annulé. Cela se produit lorsque le champ rayonné directement en espace libre et celui rayonné du côté du miroir puis réfléchi par celui-ci interfèrent destructivement. Le dispositif mis en place durant mon travail de thèse a pour but de construire une telle interface photon-atome permettant d'augmenter le plus possible le temps de vie de l'état excité. Il est très compliqué de fabriquer un miroir sphérique ayant des propriétés de planéité suffisante pour observer l'effet attendu. Dans notre montage expérimental, il est remplacé par une lentille à forte ouverture numérique et un miroir plan constituant ce que nous appelons une demi-cavité.

Cette interface a été réalisée à Innsbruck en utilisant un ion baryum piégé dans un piège de Paul. La modification du taux de désexcitation par un miroir distant a été mise en évidence en 2001 [12]. Cependant, l'effet observé est faible car le dispositif expérimental

propre aux ions piégés ne permet pas d'utiliser une lentille de grande ouverture numérique. Nous avons donc choisi de travailler avec des systèmes de la matière condensée comme les centres colorés du diamant afin de pouvoir approcher la lentille au plus près de l'émetteur et d'utiliser la plus grande ouverture numérique possible. Cela nous impose de travailler à température cryogénique pour que nos émetteurs de la matière condensée se comportent le plus possible comme des atomes artificiels.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été dédié au développement d'une plateforme expérimentale permettant une forte interaction entre un champ incident et des centres colorés en utilisant des lentilles à fortes ouvertures numériques impliquant entre autres une demi-cavité. Utiliser ainsi des émetteurs nichés au sein d'une matrice cristalline pourra nous conduire vers l'observation d'effets collectifs [25] et en particulier de la superradiance [6].

Les émetteurs que nous avons choisis sont les centres colorés du diamant. Ce sont des candidats de choix pour la réalisation de technologies quantiques allant des communications quantiques [16] à la magnétométrie et la thermométrie [9] et sont également utilisés comme marqueurs biologiques par exemple [2]. Ces centres peuvent se trouver naturellement au sein du diamant ou alors être incorporés artificiellement à dessein à différents moments de la synthèse. Le centre le plus étudié en vue de développer ces technologies est le centre NV constitué d'une impureté d'azote qui prend la place d'un atome de carbone du cristal de diamant associée à une lacune cristalline en particulier du fait de ses remarquables propriétés de spin même à température ambiante [26]. En ce qui concerne nos expériences, ce centre coloré est peu adapté. En effet, une très faible proportion de son rayonnement a lieu sur la transition dipolaire entre l'état excité et l'état fondamental : seulement 3 %. Ce n'est donc pas l'atome artificiel idéal.

Les centres du groupe IV, constitués d'un atome de la quatrième colonne du tableau périodique de Mendeleïev ayant pris place entre deux lacunes, n'ont pas cet inconvénient. En ce qui concerne le centre SiV, le plus étudié à ce jour, 70 % de la photoluminescence correspond à l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à celle de la transition électronique. Dans le diamant massif et à température cryogénique, ce centre a montré des largeurs de raie limitées par le temps de vie de l'état excité ce qui garantit une grande longueur de cohérence et une forte interaction avec un champ résonant [24]. Les centres SiV et GeV ont été utilisés pour réaliser des interfaces photon-atome très efficaces en utilisant des structures photoniques [4; 5; 13].

En revanche, lorsqu'il s'agit de coupler un champ électromagnétique à un émetteur logé au sein d'un cristal de diamant avec une lentille à forte ouverture numérique, l'indice optique élevé ($n_{\text{diamant}} = 2.4$) de ce matériau doit être pris en compte : la lumière émise à l'intérieur du cristal n'a qu'une très faible probabilité d'en sortir. En effet, si l'angle d'incidence du faisceau émis par le centre coloré à l'interface entre le diamant et le vide est supérieur à 24.6° , le faisceau est totalement réfléchi. Une solution pour remédier à ce problème et utiliser ces émetteurs dans le cadre de nos expériences, est d'utiliser des nanodiamants dont la taille est plus petite que la longueur d'onde du rayonnement, ce qui permet d'éviter les réflexions totales internes. Cependant, il est beaucoup plus difficile de préserver les bonnes propriétés optiques des émetteurs lors de la synthèse des nanodiamants. La symétrie du centre doit être préservée au risque de voir apparaître de la diffusion spectrale [21]. De bons résultats ont récemment été obtenus [17; 19], mais la limite radiative n'a pas été atteinte : pour ces deux études, la largeur de raie est environ trois fois la limite radiative. L'enjeu de cette thèse consiste aussi à trouver des nanodia-

mants contenant des centres du groupe IV avec les mêmes propriétés spectrales que celles que l'on trouve dans le diamant massif. Ce travail s'inscrit dans le cadre de collaborations avec des groupes de recherche spécialisés dans la croissance de diamant et en particulier le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux de l'université Paris 13.

Le premier chapitre est consacré à la présentation théorique des expériences que nous voulons réaliser. Les outils mathématiques et les concepts physiques permettant de décrire l'interaction entre un atome et un champ quasi-résonant y sont décrits. Est également abordée la question du rayonnement de l'atome dans le vide puis dans un environnement quelconque. Cela permet de quantifier la modification du temps de vie d'un émetteur situé au point focal de la demi-cavité en fonction de l'ouverture numérique de la lentille. Enfin, les centres colorés du diamant que nous avons étudiés sont présentés en mettant un accent sur les différences avec l'atome idéal.

Cette thèse a été en grande partie consacrée au montage d'une plateforme expérimentale permettant l'étude des propriétés optiques d'émetteurs de la matière condensée à température cryogénique. Le deuxième chapitre présente ce montage et résume les techniques expérimentales mises en place pour caractériser les échantillons. Pour illustrer ce que ce montage permet de faire, les études de différents échantillons sont présentées, en particulier celle de nanodiamants contenant des centres NV, SiV et GeV.

Le troisième chapitre traite de l'étude des propriétés optiques à température cryogénique d'un échantillon prometteur. Il s'agit de pointes pour microscope à force atomique en diamant. Un grand nombre de centres SiV sont présents au sommet de ces pointes et leurs propriétés optiques sont particulièrement intéressantes : le spectre de photoluminescence présente des raies très fine. De plus, nous avons été amenés à étudier en détail le phénomène de photochromisme que l'on observe en présence de centre NV. Ce phénomène nous a permis de mesurer l'élargissement homogène de ces émetteurs en s'affranchissant de l'élargissement inhomogène en utilisant une technique dite de *persistent hole burning*.

Enfin, le dernier chapitre est consacré au développement de la demi-cavité. Le protocole expérimental permettant d'étudier la modification du temps de vie en présence d'élargissement inhomogène mis en place durant ma thèse est détaillé et les résultats préliminaires sont présentés.

Au début de cette thèse, j'ai pu travailler sur des aspects plus théoriques dont je n'ai pas parlé dans ce manuscrit. Il s'agit de l'étude théorique de la dynamique du piégeage cohérent de population en régime impulsionnel lorsque la désexcitation spontanée a lieu entre deux excitations cohérentes. Cette étude est décrite dans l'article [22].

0.1 Références

- [1] Igor Aharonovich, Dirk Englund, and Milos Toth. Solid-state single-photon emitters. *Nature Photonics*, 10(10) :631, 2016. [9](#)
- [2] Igor Aharonovich, Andrew D Greentree, and Steven Prawer. Diamond photonics. *Nature Photonics*, 5(7) :397, 2011. [11](#)
- [3] Anonymous. Proceedings of the American Physical Society. *Phys. Rev.*, 69 :674–702, Jun 1946. [10](#)
- [4] Mihir K Bhaskar, Denis D Sukachev, Alp Sipahigil, Ruffin E Evans, Michael J Burek, Christian T Nguyen, Lachlan J Rogers, Petr Siyushev, Mathias H Metsch, Hongkun Park, et al. Quantum nonlinear optics with a germanium-vacancy color center in a nanoscale diamond waveguide. *Physical review letters*, 118(22) :223603, 2017. [11](#)
- [5] Carlo Bradac, Weibo Gao, Jacopo Forneris, and Matt Trusheim Igor Aharonovich. Quantum nanophotonics with group iv defects in diamond. *arXiv preprint arXiv :1906.10992*, 2019. [11](#)
- [6] Carlo Bradac, Mattias T Johnsson, Matthew van Breugel, Ben Q Baragiola, Rochelle Martin, Mathieu L Juan, Gavin K Brennen, and Thomas Volz. Room-temperature spontaneous superradiance from single diamond nanocrystals. *Nature communications*, 8(1) :1205, 2017. [11](#)
- [7] DE Chang, Anders Søndberg Sørensen, PR Hemmer, and MD Lukin. Quantum optics with surface plasmons. *Physical review letters*, 97(5) :053002, 2006. [10](#)
- [8] Christian L Degen, F Reinhard, and P Cappellaro. Quantum sensing. *Reviews of modern physics*, 89(3) :035002, 2017. [9](#)
- [9] Marcus W Doherty, Neil B Manson, Paul Delaney, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup, and Lloyd CL Hollenberg. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. *Physics Reports*, 528(1) :1–45, 2013. [11](#)
- [10] Jonathan P Dowling and Gerard J Milburn. Quantum technology : the second quantum revolution. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 361(1809) :1655–1674, 2003. [9](#)
- [11] KH Drexhage. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. *Journal of luminescence*, 1 :693–701, 1970. [10](#)
- [12] J. Eschner, Ch. Raab, F. Schmidt-Kaler, and R. Blatt. Light interference from single atoms and their mirror images. *Nature*, 413(6855) :495–498, October 2001. [10](#)
- [13] Ruffin E Evans, Mihir K Bhaskar, Denis D Sukachev, Christian T Nguyen, Alp Sipahigil, Michael J Burek, Bartholomeus Machielse, Grace H Zhang, Alexander S Zibrov, Edward Bielejec, et al. Photon-mediated interactions between quantum emitters in a diamond nanocavity. *Science*, 362(6415) :662–665, 2018. [11](#)
- [14] Iulia M Georgescu, Sahel Ashhab, and Franco Nori. Quantum simulation. *Reviews of Modern Physics*, 86(1) :153, 2014. [9](#)

- [15] Nicolas Gisin and Rob Thew. Quantum communication. *Nature photonics*, 1(3) :165, 2007. [9](#)
- [16] Bas Hensen, Hannes Bernien, Anaïs E Dréau, Andreas Reiserer, Norbert Kalb, Machiel S Blok, Just Ruitenberg, Raymond FL Vermeulen, Raymond N Schouten, Carlos Abellán, et al. Loophole-free Bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres. *Nature*, 526(7575) :682, 2015. [11](#)
- [17] Uwe Jantzen, Andrea B Kurz, Daniel S Rudnicki, Clemens Schäfermeier, Kay D Jahnke, Ulrik L Andersen, Valery A Davydov, Viatcheslav N Agafonov, Alexander Kubanek, Lachlan J Rogers, et al. Nanodiamonds carrying silicon-vacancy quantum emitters with almost lifetime-limited linewidths. *New Journal of Physics*, 18(7) :073036, 2016. [11](#)
- [18] Thaddeus D Ladd, Fedor Jelezko, Raymond Laflamme, Yasunobu Nakamura, Christopher Monroe, and Jeremy Lloyd O’Brien. Quantum computers. *nature*, 464(7285) :45, 2010. [9](#)
- [19] Ke Li, Yu Zhou, A Rasmita, I Aharonovich, and WB Gao. Nonblinking emitters with nearly lifetime-limited linewidths in CVD nanodiamonds. *Physical Review Applied*, 6(2) :024010, 2016. [11](#)
- [20] Peter Lodahl, Sahand Mahmoodian, and Søren Stobbe. Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures. *Reviews of Modern Physics*, 87(2) :347, 2015. [10](#)
- [21] Elke Neu, Christian Hepp, Michael Hauschild, Stefan Gsell, Martin Fischer, Hadwig Sternschulte, Doris Steinmüller-Nethl, Matthias Schreck, and Christoph Becher. Low-temperature investigations of single silicon vacancy colour centres in diamond. *New Journal of Physics*, 15(4) :043005, 2013. [11](#)
- [22] L Nicolas, T Delord, P Jamonneau, R Coto, J Maze, V Jacques, and G Hétet. Coherent population trapping with a controlled dissipation : applications in optical metrology. *New Journal of Physics*, 20(3) :033007, 2018. [12](#)
- [23] Michel Orrit. Nanooptics : Photons pushed together. *Nature*, 460(7251) :42, 2009. [9](#)
- [24] Lachlan J Rogers, Kay D Jahnke, T Teraji, Luca Marseglia, Christoph Müller, Boris Naydenov, Hardy Schauffert, C Kranz, Junichi Isoya, Liam P McGuinness, et al. Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state. *Nature communications*, 5 :4739, 2014. [11](#)
- [25] NJ Schilder, C Sauvan, YRP Sortais, A Browaeys, and J-J Greffet. Near-resonant light scattering by a sub-wavelength ensemble of identical atoms. *arXiv preprint arXiv :1907.02993*, 2019. [11](#)
- [26] Romana Schirhagl, Kevin Chang, Michael Loretz, and Christian L Degen. Nitrogen-vacancy centers in diamond : nanoscale sensors for physics and biology. *Annual review of physical chemistry*, 65 :83–105, 2014. [11](#)
- [27] Pascale Senellart, Glenn Solomon, and Andrew White. High-performance semiconductor quantum-dot single-photon sources. *Nature nanotechnology*, 12(11) :1026, 2017. [10](#)

- [28] Yvan RP Sortais, H Marion, C Tuchendler, AM Lance, M Lamare, P Fournet, C Armellin, R Mercier, G Messin, A Browaeys, et al. Diffraction-limited optics for single-atom manipulation. *Physical Review A*, 75(1) :013406, 2007. [10](#)
- [29] Tatjana Wilk, Simon C Webster, Axel Kuhn, and Gerhard Rempe. Single-atom single-photon quantum interface. *Science*, 317(5837) :488–490, 2007. [9](#)

Chapitre 1

Contexte expérimental : couplage entre la lumière et des émetteurs de la matière condensée

Le début de ce chapitre aborde les outils permettant de décrire l'interaction entre un atome et le champ électrique. Cela permet de décrire d'un point de vue théorique les expériences que nous voulons réaliser : observer une modification du temps de vie lorsque l'émetteur est placé au point focal d'une demi-cavité et coupler fortement un champ à l'atome en utilisant une lentille à forte ouverture numérique. Sont ensuite expliquées les différences entre systèmes à deux niveaux idéaux et systèmes de la matière condensée. Finalement, les caractéristiques des émetteurs choisis pour réaliser nos expériences, les centres colorés du diamant, sont développées afin de pouvoir quantifier les effets attendus.

Sommaire

1.1	Système à deux niveaux électronique et interaction avec le champ électromagnétique	19
1.1.1	Description du système à deux niveaux et équations de Bloch	19
	Couplage du dipôle avec un champ quasi-résonant	19
	La désexcitation spontanée, un phénomène purement quantique	21
	Spectre de photoluminescence	22
1.1.2	Contrôle du taux de désexcitation spontanée	24
	Désexcitation spontanée en espace libre	24
	Modification du temps de vie lorsque le dipôle est dans un milieu inhomogène.	25
	Modification du temps de vie en demi-cavité.	26
	Réalisation expérimentale	31
	Modification du temps de vie en cavité : effet Purcell	33
1.1.3	Interaction champ-système à deux niveaux, extinction	34
	Modèle 1D	34
	Avec une lentille à forte ouverture numérique	36
	En demi-cavité	37
1.2	Systèmes à niveaux discrets de la matière condensée	38
1.2.1	Couplage aux modes vibrationnels, implication sur la photoluminescence	38

*CHAPITRE 1. CONTEXTE EXPÉRIMENTAL : COUPLAGE ENTRE LA LUMIÈRE
ET DES ÉMETTEURS DE LA MATIÈRE CONDENSÉE*

	Couplage linéaire, bandes de phonons	39
	Elargissement homogène	42
1.2.2	Elargissement inhomogène	44
	Diffusion spectrale	44
	Contraintes	44
1.2.3	Etat de l'art	45
1.2.4	Les centres colorés du diamant	46
	Le centre NV	46
	Les centres du groupe IV	49
1.3	Références	51

1.1 Système à deux niveaux électronique et interaction avec le champ électromagnétique

Le travail initié durant cette thèse porte sur deux aspects de l'interaction entre un émetteur de la matière condensée et le champ électromagnétique. Le premier aspect est le temps de vie de l'état excité qui, comme nous le verrons dépend de l'environnement électromagnétique du système à deux niveaux. Les principes physiques du système que nous allons développer, la demi-cavité qui doit permettre d'accroître de façon significative le temps de vie, sont décrits dans cette partie.

Le second aspect que nous voulons étudier est l'interaction entre un champ incident et un dipôle en se focalisant sur la quantité du champ réfléchi et transmis par le dipôle. Une forte extinction du champ traduit un fort couplage lumière-matière qui permet d'interfacer efficacement photons et atomes. Pour commencer, les outils de base décrivant l'interaction lumière-système à deux niveaux sont récapitulés.

1.1.1 Description du système à deux niveaux et équations de Bloch

Le système à deux niveaux de référence que nous étudions est un électron portant une charge négative q gravitant autour d'un noyau chargé positivement¹ dont la position est désignée par le vecteur \mathbf{r}_0 . L'hamiltonien \hat{H}_{at} décrivant le comportement de l'électron autour du noyau a un nombre dénombrable d'états propres. Toute solution de l'équation de Schrödinger associée est une combinaison linéaire des états propres de l'hamiltonien. On peut isoler deux états propres a et b d'énergies propres E_a et E_b avec $E_b > E_a$. On appelle l'état a , l'état fondamental et l'état b , l'état excité. $|a\rangle$ et $|b\rangle$ désignent les fonctions d'onde des orbitales électroniques correspondant aux deux états. On note $\omega_0 = (E_b - E_a)/\hbar$. Une fois ces deux niveaux isolés, l'hamiltonien atomique peut être réduit :

$$\hat{H}_{at} = E_a |a\rangle \langle a| + E_b |b\rangle \langle b|. \quad (1.1)$$

C'est cette définition de l'hamiltonien atomique qui sera utilisée par la suite. Le schéma de la figure 1.1 récapitule le système étudié : le système atomique est soumis à une onde électromagnétique de pulsation ω .

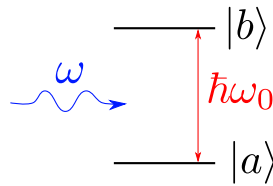


FIGURE 1.1 – Schéma du système à deux niveaux.

Couplage du dipôle avec un champ quasi-résonant

Nous étudions comment ce système à deux niveaux évolue lorsqu'il est soumis à un champ électromagnétique monochromatique de pulsation ω proche de la résonance, c'est-à-dire proche de ω_0 . Les distributions spatiales des charges correspondant aux états a et b étant différentes, on peut leur associer un opérateur dipolaire électrique de transition :

1. Par la suite, c'est à ce système que nous nous référerons lorsque nous parlons de système à deux niveaux.

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{ab} = \boldsymbol{\mu}_{ab} (|a\rangle \langle b| + |b\rangle \langle a|), \quad (1.2)$$

où $\boldsymbol{\mu}_{ab} = q \langle a | (\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_0) | b \rangle = q \langle b | (\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_0) | a \rangle$ est le moment dipolaire électrique de transition supposé réel. $\hat{\mathbf{r}}$ est l'observable position.

C'est par ce biais que l'échange d'énergie entre le champ électromagnétique et le système à deux niveaux est possible. Dans le cadre de l'approximation dipolaire stipulant que la longueur d'onde du champ incident $\lambda = 2\pi/\omega$ est très grande devant la distance entre le noyau et l'électron ($\lambda \gg \langle \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0 \rangle$), l'hamiltonien décrivant l'évolution du système à deux niveaux soumis à un champ électromagnétique s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \hat{H}_{int}, \quad (1.3)$$

où

$$\hat{H}_{int} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_{ab} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0, t) \quad (1.4)$$

est l'hamiltonien d'interaction, $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ étant le champ électrique en \mathbf{r} à l'instant t .

Ce champ électromagnétique dont la fréquence est proche de $(E_b - E_a)/h$ permet d'interagir avec l'électron et de préparer théoriquement n'importe quelle superposition d'états $|\Psi\rangle = \alpha |a\rangle + \beta |b\rangle$ avec $(\alpha, \beta) \in \mathbb{C}^2$ et $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Cette superposition est un état pur.

Un autre effet de ce couplage qui n'est pour le moment pas visible dans les équations est la désexcitation spontanée. Elle peut être introduite phénoménologiquement comme on va le faire ici, ou formellement en quantifiant le champ électromagnétique (comme cela est discuté dans la partie 1.1.1 à la section "La désexcitation spontanée, un phénomène purement quantique"). Le système à deux niveaux n'est plus un système fermé et est couplé au continuum de modes du champ du vide et peut se désexciter, c'est-à-dire passer de l'état excité à l'état fondamental, spontanément en émettant un photon. La durée de vie de l'état excité T_1 est finie et, comme on le verra par la suite dans la partie 1.1.2, dépend de la structure de mode du champ électromagnétique.

La matrice densité $\hat{\rho}$ est alors plus appropriée car elle permet de décrire aussi bien des états purs que des superpositions statistiques [24]. C'est une matrice 2×2 dont, dans la base des états propres de \hat{H}_{at} , les éléments diagonaux ρ_{aa} et ρ_{bb} correspondent respectivement aux populations de l'état fondamental et de l'état excité, c'est-à-dire respectivement aux probabilités de trouver l'électron dans l'état fondamental et dans l'état excité. Les éléments non-diagonaux appelés cohérences, sont tels que $\rho_{ab} = \rho_{ba}^*$. Cet opérateur évolue en suivant l'équation suivante :

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] + \mathcal{L}(\hat{\rho}), \quad (1.5)$$

où \mathcal{L} est l'opérateur de Linblad défini tel que :

$$\mathcal{L}(\hat{\rho}) = \sum_{ij} \frac{\Gamma_{ij}}{2} (2\hat{\sigma}_{ji}\hat{\rho}\hat{\sigma}_{ij} - \hat{\sigma}_{ii}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{\sigma}_{ii}). \quad (1.6)$$

$\hat{\sigma}_{ij} = |i\rangle \langle j|$ correspond à l'opérateur de transition de l'état j vers l'état i . $\Gamma_{ab} = \Gamma$ est le taux de désexcitation spontanée. Il caractérise la vitesse avec laquelle le système passe spontanément de l'état excité à l'état fondamentale : $\Gamma = 1/T_1$. $\Gamma_{aa} = \Gamma_{bb} = \Gamma_{deph}$ correspond au déphasage pur qui décrit comment l'environnement détruit les cohérences. Dans l'approximation de l'onde tournante, on obtient à partir des équations 1.5, 1.6 et 1.3 :

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{bb} = \frac{1}{2}i\Omega(\rho_{ab} - \rho_{ba}) - \Gamma\rho_{bb} \\ \dot{\rho}_{ba} = -\frac{1}{2}i\Omega(\rho_{bb} - \rho_{aa}) + (i\delta - \Gamma_2)\rho_{ba}. \end{cases} \quad (1.7)$$

Ce sont les équations de Bloch optiques où $\Omega = -\boldsymbol{\mu}_{ab} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0) / \hbar$ est la pulsation de Rabi. Dans cette expression, $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ est l'amplitude du champ électrique au niveau du noyau de l'atome. $\delta = \omega_0 - \omega$ est le désaccord entre le champ électromagnétique et la transition électronique. On note $\Gamma_2 = \Gamma/2 + \Gamma_{deph}$. Le temps de vie des cohérences est $T_2 = 1/\Gamma_2$. En stationnaire, on peut résoudre facilement le système en posant $\dot{\rho}_{ij} = 0$. On trouve :

$$\begin{cases} \rho_{bb} = \frac{2\Gamma_2\Omega^2}{\Gamma(\Gamma_2^2 + \delta^2 + 4(\Gamma_2/\Gamma)\Omega^2)} \\ \rho_{ba} = \frac{\Omega(i\Gamma_2 - \delta)}{\Gamma_2^2 + \delta^2 + 4(\Gamma_2/\Gamma)\Omega^2}. \end{cases} \quad (1.8)$$

On constate que lorsque l'on trace les populations dans l'état excité ρ_{bb} en fonction du désaccord, la courbe obtenue est une fonction lorentzienne de largeur totale à mi-hauteur $2\Gamma_2 + 4(\Gamma_2/\Gamma)\Omega^2$. Lorsque $\Omega \ll \Gamma_2$, cette largeur est simplement $2\Gamma_2$ ². En présence d'un système idéal, $\Gamma_{deph} = 0$. On a donc $T_2 = 2T_1$. La largeur minimale que l'on peut espérer observer est donc Γ . On dit alors que le système est limité par le temps de vie. Dans la partie 1.1.2, sera calculé le taux de désexcitation spontanée Γ lorsque le dipôle est placé dans un milieu homogène puis inhomogène comme une demi-cavité.

La désexcitation spontanée, un phénomène purement quantique

Ce court paragraphe a pour objet de revenir sur la nature quantique du phénomène de désexcitation spontanée.

Dans les équations de Bloch optiques où seuls les niveaux d'énergie du système atomique sont quantifiés, le taux de désexcitation spontanée a été introduit de manière phénoménologique. Un des succès de la mécanique quantique est la démonstration théorique de la désexcitation spontanée qui a lieu via l'émission spontanée. Pour ce faire, il faut également prendre en compte la nature quantique du champ électromagnétique. Ce phénomène s'explique alors par les fluctuations de l'énergie du vide quantique et la réaction de rayonnement du dipôle atomique [14]. De plus, la nature quantique du rayonnement correspondant à la désexcitation spontanée d'un photon unique ne peut pas être pleinement décrite à l'aide des outils classiques. La seconde quantification est également nécessaire pour expliquer les phénomènes d'interférences à deux photons comme par exemple la coalescence de deux photons indiscernables sur une lame séparatrice observée par Hong, Ou et Mandel en 1987 [35].

Cependant, en ce qui concerne les expériences décrites dans ce chapitre, le formalisme quantique n'est pas nécessaire. Considérer que l'atome se comporte comme un dipôle classique suffit pour décrire la modification du taux désexcitation spontanée ainsi que la diffusion et l'extinction d'un très faible champ résonant par l'atome. C'est le choix qui est fait dans ce manuscrit pour calculer le temps de vie de l'état excité d'un émetteur en

2. Attention, cette largeur est la largeur en pulsation $\Delta\omega$. Usuellement, on utilise plutôt la largeur en fréquence qui vaut $\Delta f = \Delta\omega/2\pi$.

demi-cavité en fonction de la position du miroir, de l'ouverture numérique de la lentille et de l'orientation du dipôle à la partie 1.1.2.

En revanche, pour décrire l'interaction entre un champ électromagnétique proche de la résonance et l'atome à la partie 1.1.3, j'ai pris le parti d'utiliser le formalisme quantique où le champ électromagnétique est décrit par des opérateurs. Cela permet d'étudier l'interaction entre l'atome et le champ même lorsque le champ est intense avec un formalisme simple.

Spectre de photoluminescence

Un des aspects qui va particulièrement retenir notre attention est la longueur de cohérence des photons émis par désexcitation spontanée. Cette longueur de cohérence L_c est définie telle que :

$$L_c = \frac{c}{\Delta\nu}, \quad (1.9)$$

où c est la vitesse de la lumière et $\Delta\nu$ la largeur spectrale du photon. L'équation 1.8 nous donne les populations de l'état excité en fonction du désaccord. La courbe représentant les populations de l'état excité en fonction du désaccord correspond au spectre d'absorption. L'objet de ce paragraphe est de se convaincre que le spectre d'absorption à faible excitation et le spectre d'un photon émis par désexcitation spontanée sont les mêmes en particulier lorsque le système présente du déphasage pur. On veut donc montrer que la largeur spectrale du photon émis lors de la désexcitation spontanée s'écrit :

$$\Delta\omega = 2\pi\Delta\nu = 2\Gamma_2. \quad (1.10)$$

Le rayonnement du dipôle³ est un rayonnement monochromatique dont l'amplitude décroît exponentiellement à cause de la désexcitation spontanée. On peut écrire l'amplitude complexe du champ rayonné :

$$E(t) \propto e^{-\frac{\Gamma}{2}t} e^{i\Phi(t)}. \quad (1.11)$$

Dans cette expression, le déphasage pur est modélisé par des sauts de phase. $\Phi(t)$ correspond à la phase accumulée suite aux sauts de phase modélisés par une force de Langevin $F(t)$ qui est un processus aléatoire stationnaire ergodique définit tel que :

$$\langle F(t)F(t+\tau) \rangle_t = 2\Gamma_{deph}\delta(\tau), \quad (1.12)$$

où δ est une distribution de dirac et $\langle \rangle_t$ représente la moyenne temporelle qui est ici identique à la moyenne statistique car le processus est ergodique. On a aussi :

$$\Phi(t) = \int_0^t F(\tau)d\tau. \quad (1.13)$$

Pour obtenir le spectre du photon émis, on peut utiliser le théorème de Wiener-Kintchine. Le spectre du signal correspond à la transformée de Fourier de l'autocorrélation du signal :

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} \langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle_t d\tau \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} e^{-\frac{\Gamma}{2}\tau} \langle e^{i(\Phi(t+\tau)-\Phi(t))} \rangle_t d\tau. \quad (1.14)$$

3. On reviendra sur la notion de dipôle plus en détail dans la partie qui suit, le but ici est uniquement de se convaincre que les spectres d'absorption et d'émission sont identiques.

CHAPITRE 1. CONTEXTE EXPÉRIMENTAL : COUPLAGE ENTRE LA LUMIÈRE
ET DES ÉMETTEURS DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

La moyenne du terme en $e^{-\Gamma t}$ qui se trouve initialement en facteur de $e^{i(\Phi(t+\tau)-\Phi(t))}$ se retrouve en facteur de l'intégral car $e^{i(\Phi(t+\tau)-\Phi(t))}$ et $e^{-\Gamma t}$ sont des variables indépendantes. L'espérance du produit est donc égale au produit des espérances. Il est montré dans l'article [9] que :

$$\langle e^{i(\Phi(t+\tau)-\Phi(t))} \rangle_t = e^{-\Gamma_{deph}|\tau|}. \quad (1.15)$$

$I(\omega)$ est donc la transformée de Fourier d'une exponentielle décroissante, c'est donc une fonction lorentzienne dont la largeur vaut :

$$\Delta\omega = 2 \left(\frac{\Gamma}{2} + \Gamma_{deph} \right) = 2\Gamma_2. \quad (1.16)$$

C'est bien ce que l'on voulait démontrer : la largeur spectrale du photon émis au cours de la désexcitation spontanée et la largeur minimal du spectre d'absorption sont identiques.

1.1.2 Contrôle du taux de désexcitation spontanée

Différents traitements permettent d'obtenir le taux de désexcitation spontanée. Nous avons vu que l'on peut attribuer au système à deux niveaux, un moment dipolaire. Nous étudions donc dans cette partie le rayonnement d'un dipôle classique pour ensuite, transposer les résultats à un système à deux niveaux⁴.

Un dipôle est composé de deux charges ponctuelles de signes opposés. Une charge de position \mathbf{r}_0 crée un potentiel harmonique dans lequel l'autre charge de position \mathbf{r} oscille à la pulsation ω_0 en rayonnant une onde électromagnétique. Le dipôle est décrit par son moment dipolaire :

$$\boldsymbol{\mu}(t) = q(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0) = \text{Re} \left(\boldsymbol{\mu} e^{-i\omega_0 t} \right). \quad (1.17)$$

Désexcitation spontanée en espace libre

En partant des équations de Maxwell, on peut déterminer les amplitudes complexes du champ rayonné par un dipôle oscillant harmoniquement à la pulsation ω_0 dans un milieu homogène d'indice n en un point P défini sur la figure 1.2 [47] :

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{\|\boldsymbol{\mu}\| \cos \psi}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{ikr}}{r} k^2 \left(\frac{2}{k^2 r^2} - \frac{2i}{kr} \right) \\ E_\psi &= \frac{\|\boldsymbol{\mu}\| \sin \psi}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{ikr}}{r} k^2 \left(\frac{1}{k^2 r^2} - \frac{i}{kr} - 1 \right) \\ H_\phi &= \frac{\|\boldsymbol{\mu}\| \sin \psi}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{ikr}}{r} k^2 \left(-\frac{i}{kr} - 1 \right) \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon}{\mu_0\mu}}. \end{aligned} \quad (1.18)$$

ϵ_0 et μ_0 sont respectivement la permittivité et la perméabilité magnétique du vide et ϵ et μ sont la permittivité et la perméabilité relatives du milieu. $k = n\omega_0/c$ est le nombre d'onde et c est la célérité. Toutes les autres composantes du champ rayonné sont nulles.

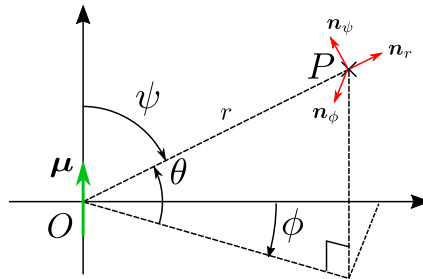


FIGURE 1.2 – Définition des paramètres géométriques.

La puissance moyenne rayonnée peut être calculée en intégrant le vecteur de Poynting moyenné dans le temps, $\langle \mathbf{S} \rangle = (1/2) \text{Re} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*)$ sur une surface fermée entourant le dipôle. En tenant compte du fait que seul les termes en r^{-1} contribue au transport d'énergie, on trouve :

4. Contrairement à ce qui précède, on ne s'intéresse pas ici à la décroissance temporelle. Aucun amortissement n'est introduit, cela n'est pas nécessaire. La dépendance temporelle est ici contingente au fait que le rayonnement se limite à l'émission d'un photon unique.

$$\bar{P} = \frac{\|\boldsymbol{\mu}\|^2 \omega_0^4 n^3}{12\pi \varepsilon_0 \varepsilon c^3}. \quad (1.19)$$

On peut aussi, en intégrant $\langle \mathbf{S} \rangle = (1/2) \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*)$ sur un angle solide infinitésimal, déterminer le diagramme de rayonnement normalisé :

$$\frac{\bar{P}(\psi)}{\bar{P}} = \frac{3}{8\pi} \sin^2(\psi). \quad (1.20)$$

Le rayonnement correspondant au passage de l'électron de l'état excité à l'état fondamental correspond à l'émission d'un photon. Pour connaître le taux de désexcitation spontanée Γ , il suffit de diviser la puissance rayonnée par le dipôle par l'énergie d'un photon $h\nu = \hbar\omega$. Il faut aussi remplacer $\boldsymbol{\mu}$ par $2\boldsymbol{\mu}_{ab}$ [10]. On trouve alors :

$$\Gamma = \frac{\|\boldsymbol{\mu}_{ab}\|^2 \omega_0^3 n^3}{3\hbar\pi \varepsilon_0 \varepsilon c^3}. \quad (1.21)$$

Modification du temps de vie lorsque le dipôle est dans un milieu inhomogène.

Lorsque le dipôle se trouve dans un milieu inhomogène, son rayonnement est modifié et notamment la puissance rayonnée. On peut montrer que la puissance rayonnée s'écrit [47] :

$$P = \frac{\omega}{2} \text{Im}(\boldsymbol{\mu}^* \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)), \quad (1.22)$$

où $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ peut s'écrire comme la somme du champ rayonné par le dipôle en espace libre et du champ rétrodiffusé sur le dipôle par l'environnement :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_0). \quad (1.23)$$

Cette expression nous montre que si le champ rétrodiffusé interfère destructivement avec le champ rayonné par le dipôle en espace libre, la puissance rayonnée est diminuée et le temps de vie, ainsi augmenté.

Une autre manière de voir le problème est d'utiliser la densité locale d'états du champ électromagnétique. Cette approche pour un dipôle classique se rapproche de la règle d'or de Fermi. Le dipôle rayonne dans des modes du champ $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$ qui sont solutions des équations de Maxwell en prenant pour conditions aux limites, celles fixées par le milieu. Le taux de désexcitation spontanée s'écrit alors :

$$\Gamma = \frac{2\omega_0}{3\hbar\varepsilon_0} \rho_{\mu}(\mathbf{r}_0, \omega_0), \quad (1.24)$$

avec la densité locale d'états réduite,

$$\rho_{\mu}(\mathbf{r}_0, \omega) = 3 \sum_{\mathbf{k}} [\mathbf{n}_{\mu} \cdot (\mathbf{u}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^*) \cdot \mathbf{n}_{\mu}] \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega), \quad (1.25)$$

où $\mathbf{u}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^*$ est un tenseur et \mathbf{n}_{μ} le vecteur unitaire porté par le vecteur $\boldsymbol{\mu}$. Dans cette approche, on calcule d'abord la structure de mode du champ électromagnétique en résolvant les équations de Maxwell. Les modes $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$ forment une base du champ électromagnétique. Ils sont solution de l'équation

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{u}_k(\mathbf{r}, \omega_k) - \frac{\omega_k^2}{c^2} \mathbf{u}_k(\mathbf{r}, \omega_k) = 0 \quad (1.26)$$

et respectent la relation d'orthogonalité

$$\int \mathbf{u}_k(\mathbf{r}, \omega_k) \mathbf{u}_{k'}(\mathbf{r}, \omega_{k'}) d^3\mathbf{r} = \delta_{kk'}. \quad (1.27)$$

Le temps de vie du dipôle dépendra donc de sa position au sein de cette structure de modes. Dans une structure complexe, la densité locale d'états peut être simulée numériquement. Si le dipôle est placé en un endroit où la densité locale d'états est nulle, il n'aura pas de désexcitation spontanée. On va voir dans la partie suivante comment réaliser un tel environnement électromagnétique permettant d'annuler la densité locale d'états et ainsi de supprimer la désexcitation spontanée.

Modification du temps de vie en demi-cavité.

En 1970, K.H. Drexhage montre expérimentalement comment la puissance rayonnée par un dipôle est modifiée lorsqu'un miroir plan est très proche de celui-ci [20]. Pour expliquer ces observations, il imagine comment le dipôle rayonnerait s'il était placé au centre d'un miroir hémisphérique. La figure 1.3 est extraite de son article et représente l'expérience en question.

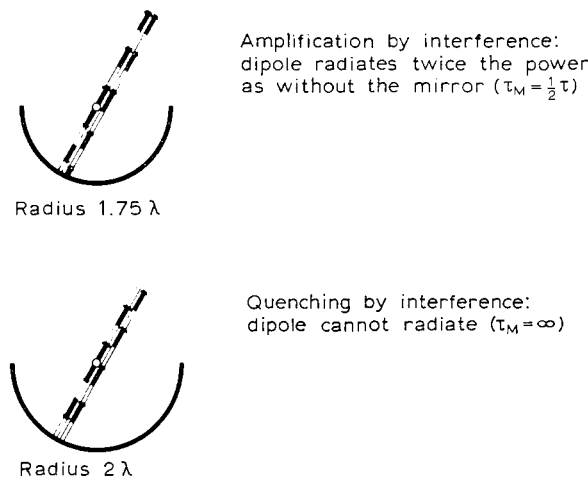


Fig. 3. Radiation from excited molecule in center of spherical mirror.

FIGURE 1.3 – Figure extraite de [20]. Le dipôle est situé au centre d'un miroir hémisphérique. Le champ rayonné vers le bas est rétro-réfléchi vers le haut de façon à ce que les champs rayonnés vers le haut et vers le bas se recouvrent et ainsi interfèrent entre eux. Si l'interférence est constructive, le temps de vie est divisé par 2 (en haut). Si l'interférence est destructive, le temps de vie tend vers l'infini.

L'auteur explique que dans cette expérience qui n'a pas été réalisée, le champ rayonné vers le bas peut interférer constructivement avec le champ rayonné vers le haut lorsque $2kR = (2n + 1)\pi$ avec $n \in \mathbb{N}$ et ainsi diminuer le temps de vie d'un facteur 2. L'interférence peut aussi être destructive lorsque $2kR = 2n\pi$. Il n'y a alors plus d'énergie dissipée. Le temps de vie peut théoriquement être alors infini.

Dans ce cas là, on peut facilement calculer la modification du temps de vie. On considère un miroir sphérique de rayon R . Ce miroir ne couvrant pas nécessairement le demi-espace, on note θ_{ON} l'angle entre l'axe optique et un rayon issu d'un bord du miroir. On associe au miroir une ouverture numérique $ON = \sin \theta_{ON}$. L'axe optique du miroir est l'axe Ox . Le dipôle est placé à l'origine du repère et au centre du miroir. Dans ce qui suit, on étudie uniquement le cas où le dipôle est dans le plan xOy . La figure 1.4 permet de définir les axes, angles et surfaces utilisés.

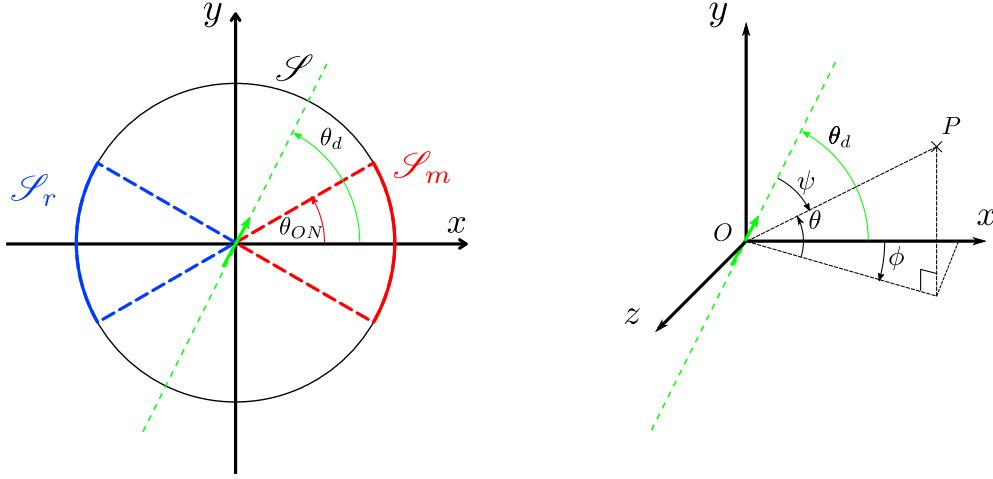


FIGURE 1.4 – Définition des paramètres géométriques.

Intégrons le flux de puissance rayonnée sur une sphère \mathcal{S} de rayon R . Ici,

$$da = \cos \theta d\theta d\phi.$$

\mathbf{n} est le vecteur unitaire normal à la sphère. On note \mathcal{S}_m la surface correspondant au miroir sphérique et \mathcal{S}_r la surface symétrique par rapport au centre du dipôle de \mathcal{S}_m . C'est sur cette surface que le champ rayonné directement et celui rétro-réfléchi par le miroir interfèrent. La puissance rayonnée s'écrit :

$$\bar{P} = \int_{\mathcal{S}_m} \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \mathbf{n} da + \int_{\mathcal{S}_r} \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \mathbf{n} da + \int_{\mathcal{S} - \mathcal{S}_r - \mathcal{S}_m} \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \mathbf{n} da. \quad (1.28)$$

Le miroir réfléchit tout le champ incident. Aucun rayonnement ne le traverse. On a donc :

$$\int_{\mathcal{S}_m} \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \mathbf{n} da = 0. \quad (1.29)$$

On note avec un indice el , les grandeurs qui correspondent au rayonnement en espace libre. On a alors :

$$\int_{\mathcal{S} - \mathcal{S}_r - \mathcal{S}_m} \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \mathbf{n} da = \int_{\mathcal{S}} \langle \mathbf{S}_{el} \rangle \cdot \mathbf{n} da - \int_{\mathcal{S}_m} \langle \mathbf{S}_{el} \rangle \cdot \mathbf{n} da - \int_{\mathcal{S}_r} \langle \mathbf{S}_{el} \rangle \cdot \mathbf{n} da. \quad (1.30)$$

Comme le système est symétrique par rapport au centre du dipôle,

$$\int_{\mathcal{S}_r} \langle \mathbf{S}_{el} \rangle \cdot \mathbf{n} da = \int_{\mathcal{S}_m} \langle \mathbf{S}_{el} \rangle \cdot \mathbf{n} da. \quad (1.31)$$

Sur la surface \mathcal{S}_r , le champ rayonné directement par le dipôle et le champ réfléchi par le miroir interfèrent. Comme on est en présence d'une symétrie centrale, on peut écrire le vecteur de Poynting en tout point de la surface \mathcal{S}_r :

$$\langle \mathbf{S} \rangle = (1/2) \operatorname{Re} \left((\mathbf{E} + \mathbf{E}e^{i\Phi}) \times (\mathbf{H}^* + \mathbf{H}^*e^{-i\Phi}) \right) = (1 + \cos \Phi) \operatorname{Re} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*). \quad (1.32)$$

$\Phi = 2kL + \pi$ est la phase accumulée lors de l'aller-retour du rayonnement entre le dipôle et le miroir. Le terme de phase π est due à la réflexion sur le miroir.

On a alors :

$$\int_{\mathcal{S}_r} \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \mathbf{n} da = 2(1 + \cos \Phi) \int_{\mathcal{S}_r} \langle \mathbf{S}_{el} \rangle \cdot \mathbf{n} da. \quad (1.33)$$

En reprenant l'équation 1.28, on obtient :

$$\bar{P} = \int_{\mathcal{S}} \langle \mathbf{S}_{el} \rangle \cdot \mathbf{n} da + 2 \cos \Phi \int_{\mathcal{S}_r} \langle \mathbf{S}_{el} \rangle \cdot \mathbf{n} da. \quad (1.34)$$

En se rappelant que $\bar{P}_{el} = \int_{\mathcal{S}} \langle \mathbf{S}_{el} \rangle \cdot \mathbf{n} da$ et que

$$\frac{\tilde{\Gamma}}{\Gamma} = \frac{\bar{P}}{\bar{P}_{el}},$$

on peut écrire le taux de désexcitation spontanée modifié :

$$\tilde{\Gamma} = \Gamma (1 + \epsilon \cos \Phi), \quad (1.35)$$

où, en reprenant l'équation 1.20,

$$\epsilon = \int_{\mathcal{S}_r} \frac{3}{4\pi} \sin(\psi)^2 da. \quad (1.36)$$

On rappelle que $da = \cos \theta d\theta d\phi$. Un calcul géométrique nous donne :

$$\psi = \sin^{-1} (\cos \theta \cos \phi \cos \theta_d + \sin \theta \sin \theta_d) + \pi/2. \quad (1.37)$$

Cette expression nous permet de calculer ϵ pour différentes orientations du dipôle et différentes ouvertures numériques du miroir.

D'autres approches ont été utilisées pour obtenir le résultat correspondant à l'équation 1.35. L'article [32] propose de d'abord calculer la structure de mode du champ au niveau du centre du miroir pour ensuite calculer le taux de désexcitation spontané à l'aide de la formule 1.24. Dans l'article [19], on retrouve ce résultat en utilisant un raisonnement purement quantique et en particulier l'approche non-perturbative de Wigner-Weisskopf.

L'intégrale de l'équation 1.36 est calculée numériquement pour différentes orientations du dipôle et ouvertures numériques du miroir. La figure 1.5-b) montre comment évolue ϵ avec l'ouverture numérique et l'angle du dipôle. Lorsque \mathcal{S}_r est la surface d'une demi-sphère, $\epsilon = 1$. Le taux de désexcitation spontanée peut donc être multiplié par deux ou bien totalement annulé selon la phase accumulée lors de l'aller-retour. En effet, quelle que soit l'orientation du dipôle, une moitié du champ rayonné est rétro-réfléchi sur l'émetteur et interfère donc constructivement ou destructivement avec l'autre moitié du champ rayonné ce qui est conforme aux prédictions de Drexhage. Comme nous le verrons par la suite, il est

techniquement très compliqué de collecter la moitié du champ rayonné. Lorsque l'ouverture numérique du miroir est inférieure à 1, l'orientation du dipôle doit être prise en compte. Sur la figure 1.5-c) est tracé ϵ en fonction de l'ouverture numérique pour les trois orientations du dipôle représentées sur la figure 1.5-a). Comme on pouvait s'y attendre, à ouverture numérique fixée, la quantité de rayonnement couplé au miroir est d'autant plus grande que le dipôle est perpendiculaire à l'axe optique. En violet, est représentée cette évolution en considérant que le rayonnement est homogène. Expérimentalement, on travail à ouverture numérique constante. La figure 1.5-c) montre l'évolution de ϵ avec l'angle du dipôle pour deux ouvertures numériques différentes : celle utilisée dans l'étude [22] ($ON_2 = 0.4$), et celle utilisée dans notre montage expérimental ($ON_1 = 0.77$).

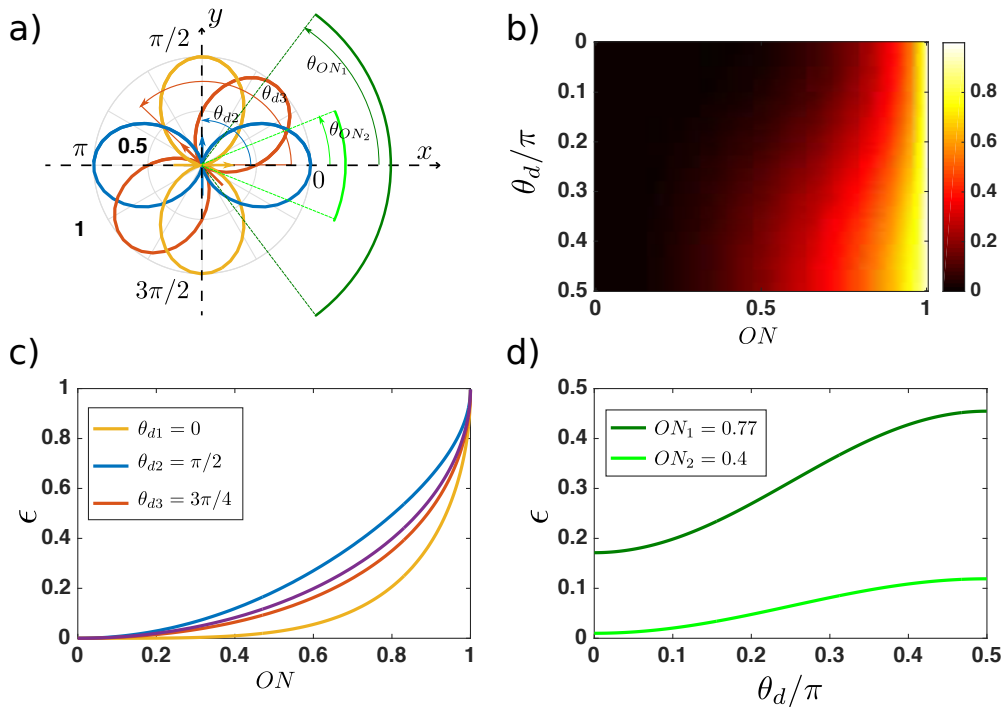


FIGURE 1.5 – a) Diagramme de rayonnement dans le plan xOy d'un dipôle appartenant à ce plan pour trois angle θ_d entre l'axe Ox et l'axe du dipôle différents. En jaune $\theta_{d1} = 0$, en bleu $\theta_{d2} = \pi/2$ et en rouge $\theta_{d3} = 3\pi/4$. Sont représentées en vert les ouvertures numériques correspondant aux courbes d). b) Proportion de rayonnement rétro-réfléchi sur le dipôle en fonction de l'ouverture numérique de la lentille et de l'angle entre le dipôle et l'axe optique. c) Proportion de rayonnement rétro-réfléchi sur le dipôle en fonction de l'ouverture numérique pour les trois orientations des dipôles représentés en a). La courbe en violet représente la proportion de rayonnement qui serait rétro-réfléchi si le rayonnement était sphérique. d) Proportion de rayonnement rétro-réfléchi sur le dipôle en fonction de l'angle entre le dipôle et l'axe optique pour deux ouvertures numériques différentes : en vert foncé, $ON_1 = 0.77$ et en vert clair $ON_1 = 0.4$.

Nous voulons observer une dépendance du temps de vie avec la distance entre le miroir et l'émetteur. Il est très compliqué de réaliser un miroir sphérique avec une qualité de surface suffisante. De plus, cela ne nous permettrait pas de modifier le rayon de courbure du miroir afin de voir une exaltation aussi bien qu'une atténuation du taux de désexcitation spontanée. C'est pourquoi on utilise une demi-cavité composée d'une lentille et d'un miroir plan. La figure 1.6 représente un schéma de ce système. Tous les rayons issus du point focal dont l'angle avec l'axe optique est inférieur à θ_{ON} sont collimatés par la lentille puis réfléchis par le miroir et enfin, refocalisés sur le point focal. Cette fois-ci, le dipôle doit être placé au point focal de la lentille.

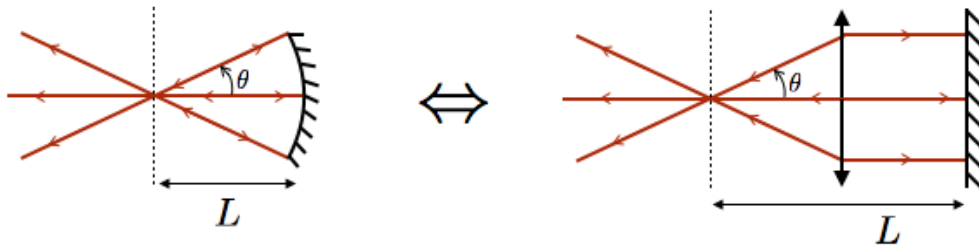


FIGURE 1.6 – Equivalence entre un miroir sphérique et une demi-cavité.

Le miroir peut être placé loin du dipôle la limite étant fixée par la longueur de cohérence de la lumière rayonnée. En effet, pour pouvoir écrire l'équation 1.32, il faut que le champ rayonné directement et le champ rétro-réfléchi par le miroir se recouvre temporellement. Il faut donc que la longueur de cohérence de l'émission du dipôle discutée partie 1.1.1, soit supérieure au double de la distance le séparant du miroir. Nous reviendrons sur cette notion plus en détail à la partie 4.2.2 du chapitre 4.

Réalisation expérimentale

L'expérience décrite ci-dessus a été réalisée en 2001 en utilisant un ion baryum piégé dans un piège de Paul. La figure 1.7 est extraite de l'article décrivant cette expérience [22]. Trois niveaux sont isolés. Ici la demi-cavité est composée d'un miroir réfléchissant à 493 nm et transparent aux autres longueurs d'ondes. C'est donc le taux de désexcitation correspondant à cette transition qui est modifié, celui de la transition à 650 nm reste inchangé. L'ouverture numérique de la lentille constituant la demi-cavité est 0.4 ce qui nous donne $\epsilon = 0.12$ si le dipôle est perpendiculaire à l'axe optique. La figure 1.7-ii)-a. représente le taux de photoluminescence (PL) collectée par la photodiode PM1 sur la transition à 493 nm en fonction de la position du miroir. On observe des franges d'interférences. Cela montre que la PL émise directement vers le détecteur et celle rétro-réfléchiée par le miroir de la demi-cavité se recouvrent bien. La figure 1.7-ii)-b. en haut le taux de PL collectée sur la transition à 650 nm par la photodiode PM2 de l'autre côté du miroir en fonction de la position de ce dernier. En régime stationnaire, ce taux de PL est proportionnel à la population de l'état excité. On voit que cette population est modifiée par la présence du miroir ce qui est dû à la modification du taux de désexcitation spontanée sur la transition à 493 nm. Lorsque celui-ci est diminué, ce qui correspond à une interférence destructive vue par le détecteur PM1, la population de l'état excité est augmentée. Inversement, lorsque la différence de marche induite par le miroir conduit à une interférence constructive, le taux de désexcitation sur la transition à 493 nm est augmenté ce qui diminue la population de l'état excité. Les courbes des figure 1.7-ii)-a. et b. sont, comme prévu, quasiment en opposition de phase. Le léger décalage vient du fait que la demi-cavité induit une modification du déplacement de Lamb dépendant de la position du miroir [66]. Le couplage entre la transition à 493 nm et le laser de pompage accordé sur cette transition est donc aussi modifié selon la position du miroir. Ce second effet modifie également la population de l'état excité.

La modification du temps de vie est faible et conduit à une faible modification de la population de l'état excité. Cela est dû en partie à la relativement petite ouverture numérique. Nous verrons au chapitre 4 comment nous avons transposé cette expérience aux émetteurs de la matière condensée, ce qui nous permet d'utiliser une lentille à plus forte ouverture numérique.

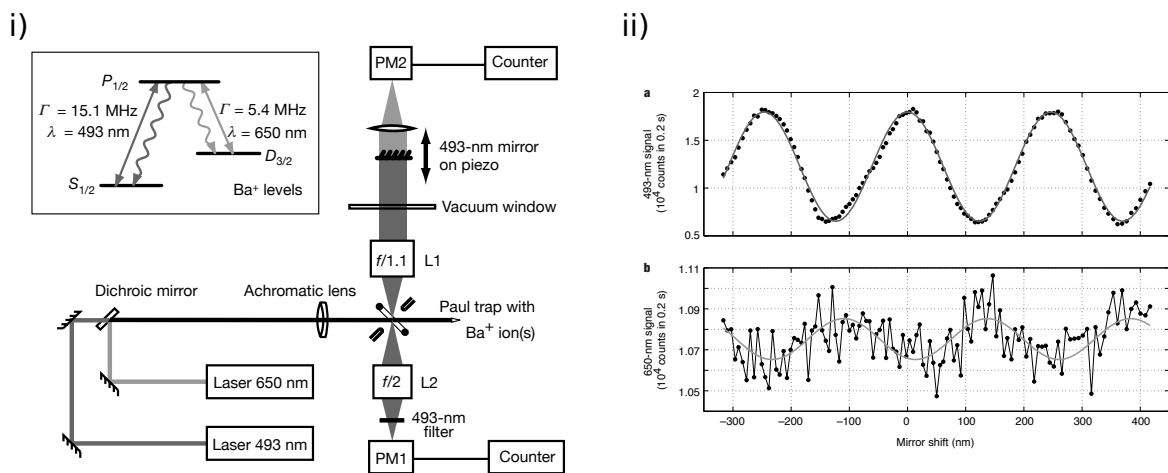


FIGURE 1.7 – i) Schéma du montage de l'expérience de modification du temps de vie en demi-cavité de l'article [22]. PM : photomultiplicateur. Dans l'encart est représenté le schéma de niveaux du système étudié. ii) a. Taux de photoluminescence sur la transition à 493 nm en réflexion du miroir de la demi-cavité en fonction de la position du miroir. b. Taux de photoluminescence sur la transition à 650 nm en transmission du miroir en fonction de la position du miroir.

Modification du temps de vie en cavité : effet Purcell

Lorsqu'il est question de modification du temps de vie d'un émetteur grâce à une structure photonique, les termes d'effet Purcell et de facteur de Purcell reviennent souvent. De nombreux groupes de recherche s'intéressent à la modification du temps de vie en cavité. En général, l'effet recherché est la diminution du temps de vie par effet Purcell. Il s'agit d'augmenter très fortement la densité locale d'états en confinant le champ électromagnétique à l'aide d'une cavité Fabry-Pérot ou d'une structure photonique. La formule donnée par Purcell ne considère qu'un seul mode de cavité \mathbf{u}_n à résonance avec la transition électronique. On associe un facteur d'amortissement γ_n à ce mode. Le facteur de qualité s'écrit $Q = \omega_0/\gamma_n$. On note $V^{-1} = |\mathbf{u}_n(\mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{n}_\mu|^2$ le volume de mode. La formule de Purcell donnant le taux de désexcitation modifié par la cavité $\tilde{\Gamma}$ est alors :

$$\frac{\tilde{\Gamma}}{\Gamma} = \frac{3}{4\pi^2} \lambda_0^3 \frac{Q}{V}, \quad (1.38)$$

où $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$ [10].

Cette formule permet d'exprimer l'exaltation de l'émission spontanée. Ici, est faite l'hypothèse qu'une fois en cavité, l'émetteur émet principalement dans le mode de cavité : c'est pour cela que seul ce mode est pris en compte.

Cette approche ne permet pas de décrire l'effet qui nous intéresse, à savoir l'augmentation du temps de vie d'un émetteur grâce à une structure photonique. Ainsi, si l'émetteur se trouve sur un nœud du mode de cavité, l'émission dans ce mode est inhibée. En revanche le dipôle continue de rayonner dans tous les autres modes du champ. Cette description n'est donc pas appropriée à l'étude de la diminution du taux de désexcitation spontanée.

1.1.3 Interaction champ-système à deux niveaux, extinction

L'autre objectif de l'interface mise en place au cours de ce travail est d'atteindre un fort couplage entre un dipôle et un champ incident. Cette fois-ci, on étudie comment le système à deux niveaux influe sur un champ électromagnétique dont l'énergie est proche de celle de la transition électronique et en particulier comment le dipôle réfléchit et transmet un champ incident. Dans cette partie, on commence par étudier l'interaction entre un seul mode du champ et le dipôle puis on transfère les résultats à notre système où le champ est fortement focalisé sur l'émetteur à l'aide d'une lentille à forte ouverture numérique. Le formalisme quantique est utilisé pour décrire le champ incident car il permet des calculs simples. On peut alors mener les calculs sans se soucier de l'intensité du champ incident et décrire le phénomène de saturation lorsque $\Omega > \Gamma$.

Modèle 1D

Pour simplifier, on réduit le problème à une dimension. Un dipôle est placé au sein d'un guide d'onde comme le montre la figure 1.8-a). La désexcitation dans le mode correspondant au guide d'onde se fait avec un taux Γ_{1D} . Le taux de désexcitation dans d'autres modes est noté Γ' . Le taux de désexcitation du dipôle s'écrit alors $\Gamma = \Gamma_{1D} + \Gamma'$. On note $\beta = \Gamma_{1D}/\Gamma$ la proportion de rayonnement du dipôle se faisant dans le mode du guide d'onde. On étudie l'interaction entre le dipôle et un champ incident de pulsation ω décrit par l'opérateur associé au champ électrique complexe $\hat{\mathbf{E}}_{inc}^{(+)}$.

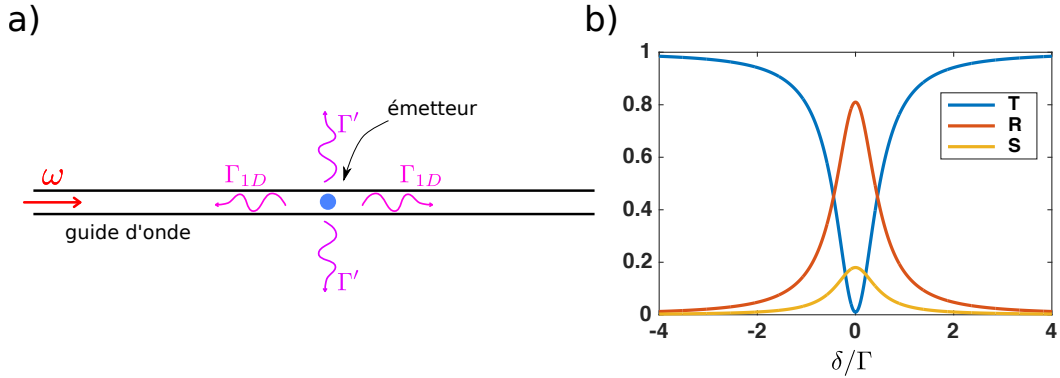


FIGURE 1.8 – a) Schéma du système étudié. Un dipôle est placé au sein d'un guide d'onde. Il peut rayonner dans le mode du guide d'onde et dans d'autres modes avec des taux de désexcitation Γ_{1D} et Γ' . On étudie l'interaction du système à deux niveaux et un champ incident dans le mode du guide d'onde à la fréquence Ω . b) Transmittance (T), réflectance (R) et pertes (S) en fonction du désaccord pour un coefficient de perte $\beta = \Gamma_{1D}/\Gamma = 0.9$

Nous voulons connaître la probabilité que le champ soit transmis ou réfléchi par le système à deux niveaux. Ces probabilités sont appelées la transmittance (notée T) et la réflectance (notée R). Par la suite, on parlera souvent d'extinction. Cela correspond à $1 - T$. Plusieurs méthodes donnent accès à ces grandeurs et sont notamment décrites dans les articles [53] et [12]. Nous présentons ici la méthode détaillée dans l'article de revue [62]. Il y est montré que le champ diffusé par le dipôle dans le mode du guide d'onde s'écrit :

$$\hat{\mathbf{E}}_{diff}^{(+)} = i \frac{\beta \Gamma}{2\Omega} \hat{\mathbf{E}}_{inc}^{(+)} \hat{\sigma}_{ab}. \quad (1.39)$$

Le champ total dans le mode du guide d'onde s'écrit comme la somme du champ incident et du champ diffusé :

$$\hat{\mathbf{E}}^{(+)} = \hat{\mathbf{E}}_{inc}^{(+)} + \hat{\mathbf{E}}_{diff}^{(+)} = \left(1 + i \frac{\beta \Gamma}{2\Omega} \hat{\sigma}_{ab} \right) \hat{\mathbf{E}}_{inc}^{(+)}. \quad (1.40)$$

On voit ici que le champ incident et le champ diffusé interfèrent dans le mode du guide d'onde. On peut alors calculer la transmittance et la réflectance :

$$T = \frac{\langle \hat{\mathbf{E}}_{diff}^{(-)} \hat{\mathbf{E}}_{diff}^{(+)} \rangle}{\langle \hat{\mathbf{E}}_{inc}^{(-)} \hat{\mathbf{E}}_{inc}^{(+)} \rangle} = 1 - \frac{\beta \Gamma \Gamma_2 (2 - \beta)}{2(\Gamma_2^2 + \delta^2 + 4(\Gamma_2/\Gamma)\Omega^2)}$$

$$R = \frac{\langle \hat{\mathbf{E}}_{diff}^{(-)} \hat{\mathbf{E}}_{diff}^{(+)} \rangle}{\langle \hat{\mathbf{E}}_{inc}^{(-)} \hat{\mathbf{E}}_{inc}^{(+)} \rangle} = \frac{\beta^2 \Gamma \Gamma_2}{2(\Gamma_2^2 + \delta^2 + 4(\Gamma_2/\Gamma)\Omega^2)} \quad (1.41)$$

A basse puissance d'excitation ($\Omega < \Gamma$), lorsque le système est limité par le temps de vie et si le dipôle ne rayonne que dans le mode du guide d'onde, c'est à dire lorsque $\beta = 1$, la réflexion d'un champ incident est totale. Lorsque β est différent de 1, le champ incident peut n'être ni transmis ni réfléchi mais diffusé dans un autre mode que celui du guide d'onde avec une probabilité que nous appellerons pertes s'écrivant $S = 1 - T - R$. La figure 1.8-b) montre les probabilités de transmission, réflexion et de pertes pour $\beta = 0.9$. Pour un tel facteur β , à désaccord nul, la transmittance est quasiment nulle. En revanche, la réflectance ne vaut pas 1 car la probabilité que le champ incident soit diffusé dans un autre mode n'est pas négligeable.

Sont tracées sur la figure 1.9-a) les évolutions de la transmittance, de la réflectance et des pertes en fonction de β à désaccord nul et excitation faible pour un émetteur limité par le temps de vie ($\Gamma_2 = \Gamma/2$). Lorsque β est proche de 1, on retrouve les résultats précédents, le champ incident est en majeure partie réfléchi. En revanche, lorsque $\beta = 0.5$, la majeure partie du champ incident est diffusée dans d'autres modes que celui du guide d'onde. Lorsque β diminue encore, le champ interagit de plus en plus faiblement avec le dipôle et est donc de plus en plus transmis.

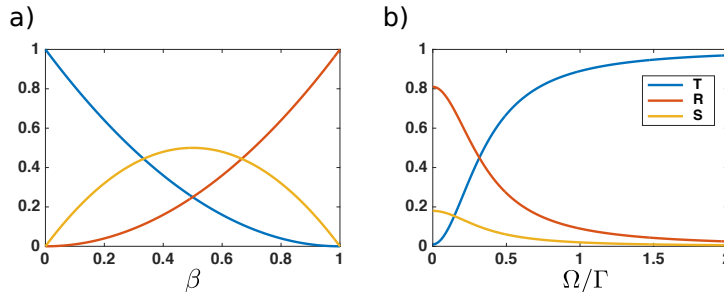


FIGURE 1.9 – a) Evolution de la transmittance (T), de la réflectance (R) et des pertes (S) en fonction de β . b) Evolution de la transmittance, de la réflectance et des pertes en fonction de Ω/Γ pour $\beta = 0.9$.

La figure 1.9-b) montre l'évolution de ces trois grandeurs avec la pulsation de Rabi correspondant au champ incident pour $\beta = 0.9$. Lorsque Ω devient grand devant Γ , le dipôle est saturé, l'amplitude du champ incident devient beaucoup plus grande que celle du champ rayonné. L'interférence entre les deux champs ne permet pas d'annuler le champ transmis.

Avec une lentille à forte ouverture numérique

On peut utiliser les résultats précédents à une dimension pour expliquer l'extinction d'un champ focalisé sur un système à deux niveaux. Comme le montre la figure 1.10, le système à deux niveaux se désexcite spontanément dans les modes couplés à la lentille (correspondant à ceux du laser incident) avec un taux Γ_{utile} et dans les autres modes avec un taux Γ_{pertes} . Plus l'ouverture numérique de la lentille est importante plus Γ_{utile} est grand et Γ_{pertes} petit sachant que $\Gamma = \Gamma_{utile} + \Gamma_{pertes}$ ne dépend pas de l'ouverture numérique. Plus précisément, la lentille permet de faire en sorte que les modes du champ incident et les modes de désexcitation se recouvrent le plus possible. Ici, Γ_{1D} et donc le facteur β à utiliser correspond à ce recouvrement.

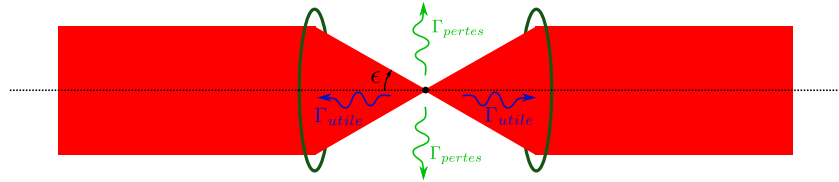


FIGURE 1.10 – Schéma du système permettant d'étudier l'extinction d'un laser focalisé sur un système à deux niveaux.

On a vu que l'extinction d'un champ incident est due à l'interférence entre ce champ incident et le champ rayonné par le dipôle. Le champ diffusé par le dipôle en espace libre est un champ dipolaire décrit par l'équation 1.18. Pour que l'extinction soit maximale, il faut donc que le champ incident soit un champ dipolaire. Il faut aussi que le champ incident excite de façon optimale le dipôle ce qui est aussi le cas lorsque le champ est dipolaire. Le calcul classique présenté dans l'article [70] décrit cela. Ainsi, il faut que la structure de mode du champ incident soit le plus possible identique à celle du rayonnement du dipôle. Pour que le champ incident et le rayonnement du dipôle se recouvrent le plus possible, il faut utiliser une ouverture numérique aussi grande que possible. Ce calcul montre que l'extinction maximale d'une onde plane focalisée sur un dipôle par le dipôle en question est 85%.

Un exemple d'application de ce type d'interface est le transistor optique décrit dans l'article [12]. Il met en jeu un système à trois niveaux en Λ comme représenté sur la figure 1.11. Le champ incident est résonant avec la transition 1 - 2. Si le système est dans l'état 3, ce champ est totalement transmis. En revanche, si le système est dans l'état 1, la probabilité pour que le champ ne soit pas transmis vaut $\beta(2 - \beta)\Gamma / (2\Gamma_2)$ ce qui correspond à l'extinction calculée précédemment. On peut ainsi faire interagir artificiellement deux photons entre eux. Si un premier photon interagit avec le système, il peut le transférer dans l'état 3. Le second photon sera alors réfléchi. De cette manière, sa propagation dépend du passage du premier photon. Ce système permet également une lecture non-destructive de l'état du système à trois niveaux. Une réalisation expérimentale de cette interface est présentée dans l'article [54].

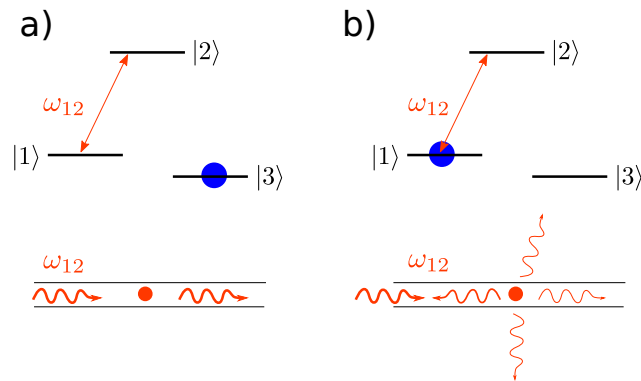


FIGURE 1.11 – a) Le système est dans l'état $|3\rangle$, le champ résonant avec la transition 1-2 n'interagit pas avec l'émetteur. b) Le système est dans l'état $|1\rangle$, le champ résonant avec la transition est réfléchi par le dipôle.

En demi-cavité

On peut ensuite combiner ces deux expériences et étudier comment un champ incident interagit avec un système à deux niveaux en demi-cavité. En effet, le dipôle réfléchissant le champ incident, on s'attend à observer des réflexions multiples entre le miroir et le dipôle comme cela a été observé dans l'étude [33].

En plus de permettre la manipulation d'un qubit sur des durées plus longues, la demi-cavité peut servir d'interface atome-photon originale pour réaliser des expériences plus complexes de mémoires quantiques [65]. Le miroir permet aussi de coupler deux émetteurs situés dans le plan focal de la lentille de la demi-cavité. De cette façon, on peut intriquer deux émetteurs comme montré dans l'étude [56].

1.2 Systèmes à niveaux discrets de la matière condensée

Pour étudier l'interaction entre un émetteur et la lumière, la recherche en matière condensée a vu émerger des alternatives aux ions et aux atomes uniques [2]. Des molécules⁵ à certains défauts cristallins en passant par les boîtes quantiques, ces systèmes photoluminescents présentent aussi une structure de niveaux discrets, c'est pourquoi on les appelle atomes artificiels. Ils présentent des avantages par rapport aux atomes ou aux ions uniques. Ils peuvent être assez facilement intégrés au sein d'une structure photonique par exemple [40] et ne nécessite pas de dispositif de piégeage complexe impliquant de travailler dans l'ultra vide et d'utiliser plusieurs lasers stabilisés. Dans cette partie, sont décrites les différentes propriétés de l'interaction entre ces systèmes et la lumière et comment elles doivent être prises en compte dans la réalisation d'une interface entre la lumière et la matière. Nous nous intéressons ici aux propriétés de photoluminescence des émetteurs de la matière condensée c'est à dire à leur émission sous excitation optique⁶.

1.2.1 Couplage aux modes vibrationnels, implication sur la photoluminescence

Les systèmes de la matière condensée sont couplés aux modes mécaniques de la structure qui les accueille. Pareillement, les orbitales électroniques d'une molécule sont couplées à ses modes vibrationnels. Ces modes de vibrations sont modélisés par des oscillateurs harmoniques à une dimension caractérisés par un potentiel harmonique :

$$V_i = \frac{1}{2}m_i\omega_i q_i^2. \quad (1.42)$$

Les différents modes vibrationnels sont indexés par l'indice i . m_i et ω_i correspondent à la masse effective et à la pulsation associées au mode i . q_i correspond au coordonnée nucléaire par rapport à la position d'équilibre. On appelle phonon le quanta d'énergie $\hbar\omega_i$ correspondant à un mode vibrationnel.

Les différentes orbitales électroniques des états fondamental et excité correspondent à des distributions spatiales de charges différentes. Dans ces deux états, les interactions entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule sont donc différentes ce qui implique une perturbation des modes vibrationnels. On parle alors d'interaction électron-phonon.

5. Par souci de simplicité, nous associons dans ce chapitre les molécules aux émetteurs de la matière condensée. En effet, les caractéristiques décrites dans cette partie valent aussi pour les molécules.

6. Certains de ces systèmes présentent l'avantage de pouvoir être excités électriquement ce que nous n'étudions pas ici.

Couplage linéaire, bandes de phonons

Le couplage électron-phonon linéaire consiste en une modification de la position d'équilibre lorsque l'électron est dans l'état excité. On peut écrire les énergies potentielles correspondant au mode i dans l'état fondamental a et dans l'état excité b :

$$\begin{aligned} V_a &= E_a + \frac{1}{2}m_i\omega_i q_i^2 \\ V_b &= E_b + \frac{1}{2}m_i\omega_i q_i^2 + a_i q_i + a_i^2 / (2m_i\omega_i). \end{aligned} \quad (1.43)$$

Ces deux potentiels sont tracés sur la figure 1.12 inspirée de l'article [25]. Sur cette figure sont aussi représentées les fonctions d'ondes correspondant aux quatre premiers niveaux d'énergie d'un mode vibrationnel. Le principe de Franck-Condon permet de déterminer les spectres d'absorption et d'émission d'un système de la matière condensée en présence de ce couplage électron-phonon. Il est basé sur l'hypothèse que les transitions électroniques sont instantanées au regard du mouvement des atomes composant la maille cristalline ou la molécule, c'est-à-dire que les coordonnées nucléaires q_i avant et après la transition sont identiques. La transition se fait donc verticalement dans les diagrammes représentés sur la figure 1.12. Les transitions les plus probables correspondent au recouvrement le plus important entre les fonctions d'onde des niveaux d'énergie du mode vibrationnel dans l'état fondamental et dans l'état excité. Comme le montre la figure 1.12-a), la présence de niveaux de phonons autorise l'absorption de photons d'énergie plus élevée que l'énergie de transition. Sur la figure est représentée l'absorption d'un photon d'énergie $E_b - E_a + 2\hbar\omega_i$ correspondant à la transition $|a, \nu = 0\rangle \rightarrow |b, \nu' = 2\rangle$. Suite à cette absorption, l'électron se retrouve dans l'état excité et deux phonons dans le mode i sont créés. Ces phonons se dissipent rapidement devant le temps de vie de l'état excité et le système électron-phonon se retrouve dans l'état $|b, \nu' = 0\rangle$. De même, la présence de niveaux de phonons permet la désexcitation en émettant un photon d'énergie inférieure à celle de la transition électronique et en produisant des phonons. De plus, la figure 1.12-b) montre que dans le cas choisi pour l'exemple, la désexcitation de l'état $|b, \nu' = 0\rangle$ vers l'état $|a, \nu = 2\rangle$ est plus probable que la transition sans création de phonons $|b, \nu' = 0\rangle \rightarrow |a, \nu = 0\rangle$ car le recouvrement des fonctions d'onde des niveaux de phonons est plus importante. On observe dans le spectre de photoluminescence, l'apparition d'une bande de phonons à plus basse énergie que celle de la raie à zéro phonon correspondant à la transition $|b, \nu' = 0\rangle \rightarrow |a, \nu = 0\rangle$. Le rapport entre le taux de désexcitation sur la raie à zéro phonon et le taux de désexcitation sur la bande de phonons dépend du paramètre de couplage a_i . Pour simplifier, un seul mode vibrationnel a été traité ici mais pour reconstruire les spectres d'émission et d'absorption, il faut prendre en compte tous les modes vibrationnels [25].

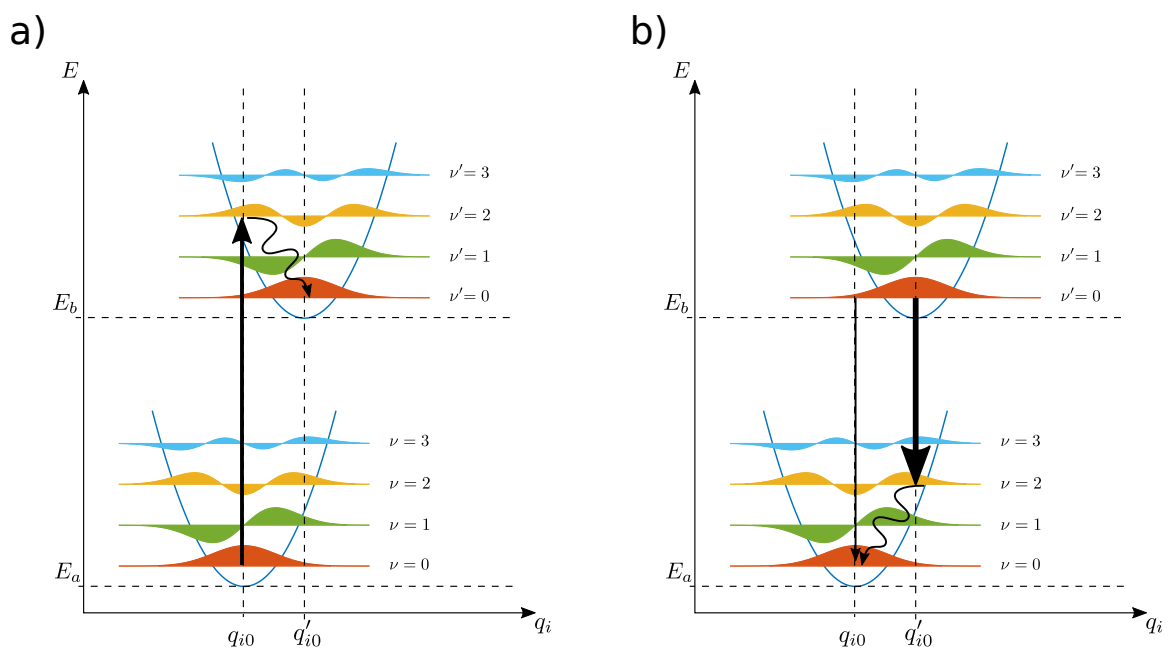


FIGURE 1.12 – Ces schémas illustrent le principe de Franck-Condon. q_i désigne les coordonnées nucléaires correspondant au mode vibrationnel i . Pour chaque orbitale électronique, sont représentées en couleur les fonctions d'onde des niveaux d'énergie relatifs au mode vibrationnel i . On observe qu'un couplage électron-phonon linéaire induit un décalage du potentiel harmonique lorsque l'électron est dans l'état excité. a) Absorption b) Emission

Pour résumer, on peut donc habiller les états électroniques avec les niveaux de phonons comme représenté sur la figure 1.13-a). Le spectre d'absorption est élargi vers les plus courtes longueurs d'onde. La figure 1.13-b) représente des spectres d'absorption et d'émission typiques d'émetteurs de la matière condensée. Ces spectres ont une bande de phonons nommée PSB (*phonon side band*). Par opposition, on appelle la bande d'absorption sans création de phonon, la raie à zéro phonon ou ZPL (*zero phonon line*). Une application importante de la présence d'une bande de phonons est que l'on peut exciter le système hors résonance. D'un point de vue pratique, cela nous permet de séparer très facilement l'excitation optique et le signal de photoluminescence. Cette bande de phonons apparaît aussi dans le spectre d'émission mais aux longueurs d'onde plus grandes que celle de la ZPL caractérisant la désexcitation avec création de phonons.

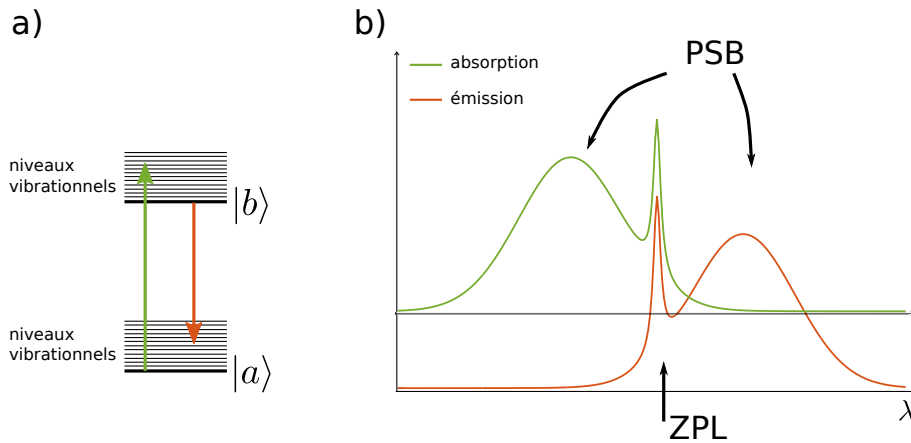


FIGURE 1.13 – a) Schéma de niveau simplifié d'un système à deux niveaux de la matière condensée prenant en compte les niveaux vibrationnels. b) Spectres d'absorption (en vert) et d'émission (en rouge) typiques de systèmes à deux niveaux de la matière condensée.

Sur certains systèmes comme les nanotubes, excitation et désexcitation peuvent avoir lieu en impliquant l'absorption de phonons. Dans ce cas, des ailes de phonons sont présentes sur les spectres d'absorption et d'émission de chaque côté de la ZPL. Les processus impliquant l'absorption de phonons sont réduits à mesure que la température du système diminue et que les niveaux de phonons sont de moins en moins peuplés.

Le facteur de Debye-Waller caractérise la proportion de photons émis sur la ZPL :

$$\alpha_{DB} = \frac{\gamma_{ZPL}}{\gamma_{ZPL} + \gamma_{PSB}}, \quad (1.44)$$

où γ_{ZPL} et γ_{PSB} sont respectivement les taux de désexcitation sur la ZPL et la PSB. Il dépend donc, comme on vient de le voir, du couplage électron-phonon linéaire. Le taux de désexcitation sur la PSB n'est pas modifié par une demi-cavité. En effet, la longueur de cohérence des photons émis sur la PSB est très courte par rapport à la taille de la demi-cavité. Le temps de vie de l'état excité étant $\frac{1}{\gamma_{ZPL} + \gamma_{PSB}}$, le plus grand temps de vie atteignable est $1/\gamma_{PSB}$ lorsque l'on annule γ_{ZPL} .

De même, l'extinction d'un laser est diminuée par la présence d'autres canaux de désexcitation. En effet, ce γ_{PSB} se rajoute au Γ_{pertes} .

Élargissement homogène

Lorsque le couplage électron-phonon a aussi une composante quadratique, il a pour effet d'élargir la ZPL [15]. Ce couplage s'écrit :

$$V_b = E_b + \sum_i \left(\frac{1}{2} m_i \omega_i q_i^2 + a_i q_i + a_i^2 / (2m_i \omega_i) \right) + \sum_{ij} b_{ij} q_i q_j. \quad (1.45)$$

Les coefficients b_{ij} pour $i \neq j$ correspondent au mélange des modes vibrationnels induit par le couplage électron-phonon. Les études décrites dans [15; 41] permettent de relier la largeur de la ZPL à la population des niveaux vibrationnels. La largeur de la ZPL, $2\Gamma_2$, n'est plus limitée par le temps de vie. Le couplage électron-phonon fait ainsi apparaître du déphasage pur qui diminue le temps de vie des cohérences. On a alors $\Gamma_{deph} > 0$. Cet élargissement dépend de la population des niveaux vibrationnels qui tend vers 0 quand la température tend elle aussi vers 0. C'est pourquoi travailler à la température la plus basse possible permet de retrouver une largeur limitée par le temps de vie nécessaire à l'observation d'une forte extinction par exemple. On parle d'élargissement homogène car cet élargissement ne dépend pas du temps ni de la position de l'émetteur dans l'espace. D'autres effets impliquant des phonons peuvent conduire à un élargissement homogène comme par exemple la diffusion élastique Raman de phonons [38]. Dans les processus décrits ici et dépendant de la présence de phonons, on peut toujours espérer réduire l'élargissement homogène en diminuant la température.

Dans certain cas, la largeur d'une transition électronique ne pourra jamais être limitée par le temps de vie de l'état excité, même à température nulle. Cela arrive lorsqu'un troisième niveau c est présent et qu'une fois dans l'état fondamental a , l'électron peut se désexciter dans l'état c avec un taux $\Gamma_{ac} \neq 0$. La largeur de raie la plus petite atteignable sera alors $\Gamma + \Gamma_{ac}$. Pour s'en convaincre, on peut reprendre les équations 1.5 et 1.6 avec trois niveaux. Au cours de notre recherche d'émetteurs ayant des propriétés adéquates quant à la réalisation de nos expériences, nous avons pensé à utiliser des nano-cristaux dopés avec des ions terres rares. La figure 1.14 représente le schéma de niveaux du système $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ ainsi que son spectre de photoluminescence. Elle est tirée de l'article [11]. La transition à 611 nm concentre la majeure partie de la photoluminescence. Modifier le taux de désexcitation spontanée sur cette transition engendrerait donc une forte modification du temps de vie de l'état excité ${}^5\text{D}_0$. Malheureusement, la largeur de la raie de cette transition est très élevée car le temps de vie du niveau ${}^7\text{F}_2$ est très faible ce qui ne dépend pas de la température. La longueur de cohérence des photons émis sur cette transition est très petite devant la taille des demi-cavités dont le montage sera décrit au chapitre 4. Ce système ne nous convient donc pas.

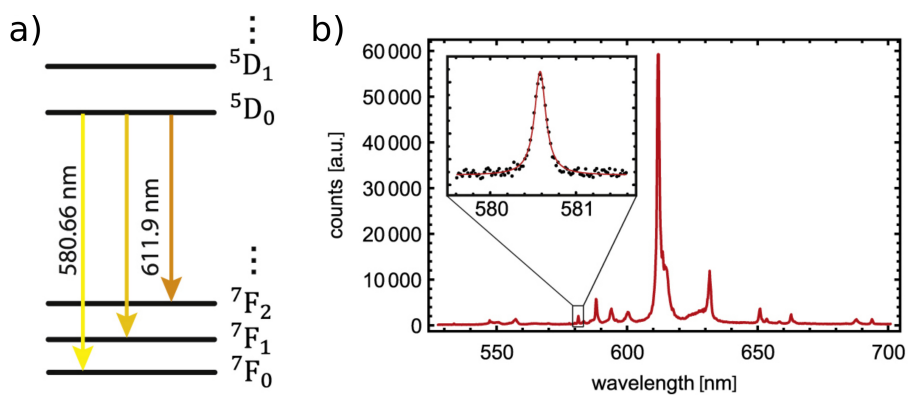


FIGURE 1.14 – a) Schéma de niveau d'un ion Europium Eu^{3+} dans un nanocristal Y_2O_3 . b) Spectre de photoluminescence. Ces figures sont tirées de l'article [11].

1.2.2 Elargissement inhomogène

L'élargissement inhomogène est l'élargissement observé suite à la variation de la longueur d'onde d'émission dans le temps et l'espace. Il est principalement la conséquence de deux phénomènes, la diffusion spectrale (inhomogénéité dans le temps) et l'inhomogénéité spatiale des contraintes du cristal hôte lorsqu'un ensemble d'émetteurs est étudié.

Diffusion spectrale

La diffusion spectrale est le fait que la longueur d'onde d'émission sur la ZPL fluctue dans le temps [3; 44; 67]. Cela pose un problème si ces fluctuations se font sur des échelles de temps plus courtes que celles de l'observation du système et élargit le spectre.

Elle est en général due à un effet Stark dynamique : des fluctuations de charges à proximité de l'émetteur peuvent engendrer une fluctuation lente devant la pulsation de la transition ω_0 du champ électrostatique \mathbf{E}_{stat} s'exerçant sur l'atome artificiel. Ce champ est considéré comme homogène. Au premier ordre, les énergies des orbitales sont décalées d'une grandeur $-\mathbf{d}_{perm,i} \cdot \mathbf{E}_{stat}$ où $\mathbf{d}_{perm,i}$ est le dipôle permanent de l'orbitale i défini tel que :

$$\mathbf{d}_{perm,i} = q \langle i | (\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_0) | i \rangle. \quad (1.46)$$

Si le système possède un centre d'inversion, ce qui est le cas des atomes et des ions uniques ainsi que du centre SiV, toutes les orbitales ont un dipôle permanent nul. Il est donc insensible à l'effet Stark au premier ordre. En revanche, les systèmes de la matière condensée ne possèdent pas nécessairement de centre d'inversion ce qui est le cas du centre NV. Les dipôles permanents des orbitales électroniques sont alors différents et non nuls, l'énergie des transitions dépend donc du champ électrostatique externe. Si celui-ci varie, l'énergie des transitions est modulée dans le temps ce qui élargit la raie de photoluminescence observée. Cet effet est particulièrement présent dans les nanostructures car les charges situées à la surface de la nanostructure sont très proches des émetteurs.

Contraintes

Lorsqu'on étudie un ensemble d'émetteurs dans un cristal, une autre source d'élargissement inhomogène peut provenir du fait que tous les émetteurs n'ont pas exactement le même environnement cristallin. En effet, la contrainte peut ne pas être homogène. L'énergie des transitions optiques d'un atome artificiel dépend de la distance le séparant des atomes composant la maille cristalline et donc de la contrainte. Cette dépendance des énergies des orbitales électroniques du centre SiV⁻ est montrée expérimentalement dans l'article [42]. Cela a donc pour effet d'élargir le spectre de photoluminescence de l'ensemble. Cela peut être un avantage : lorsque la densité d'émetteurs, la diffusion spectrale et l'élargissement homogène sont faibles, cela peut permettre de distinguer spectralement deux émetteurs uniques. Pour pouvoir ainsi séparer deux émetteurs, il faut que la diffusion spectrale et l'élargissement homogène soient petits devant la différence entre les longueurs d'onde d'émission des deux émetteurs.

Ces deux types d'élargissement inhomogène peuvent mettre en péril nos expériences. En effet, dans l'expérience de demi-cavité, ces élargissements peuvent conduire à une longueur de cohérence plus petite que la taille de la demi-cavité. Nous verrons au chapitre 4 des techniques nous permettant de nous affranchir de ce problème.

1.2.3 Etat de l’art

Malgré ces différences avec le système à deux niveaux idéal, les systèmes de la matière condensée permettent d’étudier une interaction forte entre un système à deux niveaux et un champ électromagnétique en tirant profit du fait que ces systèmes peuvent être positionnés proche d’une lentille à forte ouverture numérique. Le tableau 1.1 liste les différentes extinctions atteintes en utilisant différents émetteurs et une lentille à forte ouverture numérique.

année	système	O.N.	extinction	réf.
1989	molécule pentacene/p-terphenyl	0.85	2.10^{-4}	[43]
2007	boîte quantique InAs/GaAs	0.65	6 %	[27]
2007	boîte quantique InAs/GaAs	0.65	12 %	[63]
2007	molécules DBATT	0.68	22 %	[68]
2008	atome ^{89}Rb	0.55	10 %	[59]
2013	ion baryum	0.4	1.5 %	[34]
2017	NV ⁻	0.65	2.8 %	[61]
2017	atome ^{89}Rb	0.75	20 %	[13]

TABLEAU 1.1 – Etat de l’art sur l’extinction d’un laser focalisé sur un système à deux niveaux avec une lentille.

Des progrès conséquents ont été réalisés : alors qu’en 1989, une double modulation, de la fréquence du laser et de celle de la transition du système à deux niveaux, était nécessaire pour détecter une molécule unique [43], on peut aujourd’hui observer une extinction d’un laser résonant de 22 % directement en transmission de ce système [68]. Il a également été utilisé comme preuve de principe du transistor optique utilisant une molécule unique [36; 48].

Avec le développement des structures photoniques et de systèmes optiques plus complexes, des extinctions très importantes ont été atteintes. Le tableau 1.2 résume différentes réalisations.

année	système	technique	visibilité	réf.
2007	molécules DBATT	SNOM	10 %	[28]
2016	SiV ⁻	cristal photonique 1D	38%	[54]
2017	atome ^{89}Rb	montage 4Pi ON=0.75	36.6 %	[13]
2017	GeV ⁻	guide d’onde 1D	18%	[7]
2018	SiV ⁻	nano-cavité photonique 1D	95%	[23]
2019	molécule DBT :AC	micro-cavité	99%	[64]

TABLEAU 1.2 – Etat de l’art sur l’extinction d’un laser couplé à un système à deux niveaux autrement que par une lentille à forte ouverture numérique. SNOM : *scanning near-field optical microscopy*

Ces structures ont aussi démontré la possibilité d’utiliser des transistors optiques [54]. Leur développement permet d’imaginer leur utilisation au delà de la seule preuve de principe. En effet, des extinctions très fortes de 95% et 99% ont été obtenues [23] et [64]. De

tels résultats sont atteints en utilisant des cavités photoniques qui ont deux effets. Elles permettent un recouvrement maximal entre le champ laser incident et le rayonnement de l'émetteur ainsi que l'exaltation de la photoluminescence sur la ZPL par effet Purcell ce qui augmente artificiellement le facteur de Debye-Waller et permet une extinction très forte.

Pour réaliser les expériences décrites dans ce chapitre, nous avons choisi de travailler avec les centres colorés du diamant car ils présentent des propriétés optiques très intéressantes qui sont décrites dans la partie suivante.

1.2.4 Les centres colorés du diamant

Le diamant est une forme allotropique cristalline du carbone aux propriétés physiques hors du commun notamment en ce qui concerne sa conductivité thermique et sa dureté. C'est un semi-conducteur à grand gap [69] : l'énergie séparant bande de valence et bande de conduction vaut 5.49 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 225 nm. Le diamant sans défaut est donc transparent dans le domaine de la lumière visible et au-delà.

Des défauts cristallins peuvent être présents. Il s'agit en général d'autres espèces chimiques qui sont insérées au sein de la maille cristalline et qui peuvent piéger des charges, électrons ou trous au sein du gap. Lorsque ces défauts sont optiquement actifs, on parle de centres colorés. Certains, et en particulier ceux que nous étudions, présentent une structure de niveaux électroniques discrets au sein du gap nous permettant de les utiliser comme atomes artificiels. Le grand gap du diamant permet d'adresser ces centres colorés avec des champs électromagnétiques visibles et de collecter leur photoluminescence.

Les applications de ces centres colorés du diamant sont multiples allant de la biologie où, intégrés dans des nanodiamants, ils peuvent servir de marqueurs biologiques à l'information quantique lorsqu'ils sont utilisés comme source de photons uniques, en passant par la magnéto-métrie et la thermométrie.

Une des propriétés importantes à prendre en compte lorsque l'on veut réaliser une interface lumière-matière ou une source de photons uniques utilisant des centres colorés du diamant est le fort indice de réfraction de ce dernier $n = 2.4$. Les photons émis par un émetteur situé en profondeur dans le diamant ont très peu de chance de s'extraire du cristal à cause des réflexions totales internes. En effet, lorsque l'angle d'incidence à l'interface est supérieur à 24.3° , la réflexion est totale. Plusieurs solutions existent : on peut utiliser des diamants hémisphériques [55] ou graver des lentilles à immersion solide [39] afin que tous les rayons issus de l'émetteur aient une incidence normale à l'interface entre le diamant et le vide. On peut aussi utiliser des nanodiamants dont la taille est plus petite que la longueur d'onde de la photoluminescence afin de s'affranchir du phénomène de réflexion interne [6].

Comme nous le verrons dans ce qui suit, deux types de centres colorés ont des propriétés remarquables et ont retenu notre attention.

Le centre NV

Le centre NV est certainement le plus étudié [18]. Il s'agit d'un atome d'azote qui a pris la place d'un atome de carbone adjacent à une lacune, c'est-à-dire à un atome de carbone manquant. La figure 1.15-b) représente une maille de diamant contenant un centre NV. Deux états de charges stables existent, l'état de charge neutre, noté NV^0 et l'état de charge NV^- . Nous reviendrons au chapitre 3 sur le contrôle de l'état de charge du centre NV.

CHAPITRE 1. CONTEXTE EXPÉRIMENTAL : COUPLAGE ENTRE LA LUMIÈRE ET DES ÉMETTEURS DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

En 1976, la raie d'absorption à 1.945 eV (637 nm) est attribuée au centre NV [16]. En 1997, a été observé des centres NV uniques [29]. Le centre NV⁻ présente des propriétés optiques intéressantes : il est photostable sous excitation verte et émet des photons sur une bande allant de 637 nm, ce qui correspond à la ZPL, à 750 nm, ce qui correspond à l'étalement de la PSB. La figure 1.15-a) représente le schéma de niveau du centre NV⁻ et la figure 1.15-c), le spectre de photoluminescence à basse température. Comme on peut le voir, à cause d'une forte différence du couplage électron-phonon dans l'état fondamental et dans l'état excité, le facteur de Debye-Waller est très faible, environ 3% [26].

Le centre NV⁻ est très sensible aux variations du champ électrique car il ne possède pas de centre d'inversion. Il est donc sujet à la diffusion spectrale [67]. On peut résoudre ce problème en contrôlant de manière dynamique, le champ électrique qui s'applique au niveau du défaut cristallin. Dans l'article [1], une stabilisation active de la longueur d'onde de la ZPL de centres NV⁻ est mise en place en appliquant un champ électrique externe.

Si le centre NV⁻ est très étudié, c'est pour ses propriétés de spins remarquables même à température ambiante. En effet, l'état fondamental et l'état excité sont des triplets de spins comme représenté sur la figure 1.15-a). Les états $|m_s = 0\rangle$ et $|m_s = \pm 1\rangle$ sont adressables grâce à un champ microonde : en absence de champ magnétique, la fréquence séparant les niveaux $|m_s = 0\rangle$ et $|m_s = \pm 1\rangle$ qui sont dégénérés est $D_{fs} \approx 2.87$ GHz dans l'état fondamental. Dans l'état excité, $D_{es} \approx 1.42$ GHz [58]. Cette dégénérescence est levée en présence d'un champ magnétique par effet Zeeman.

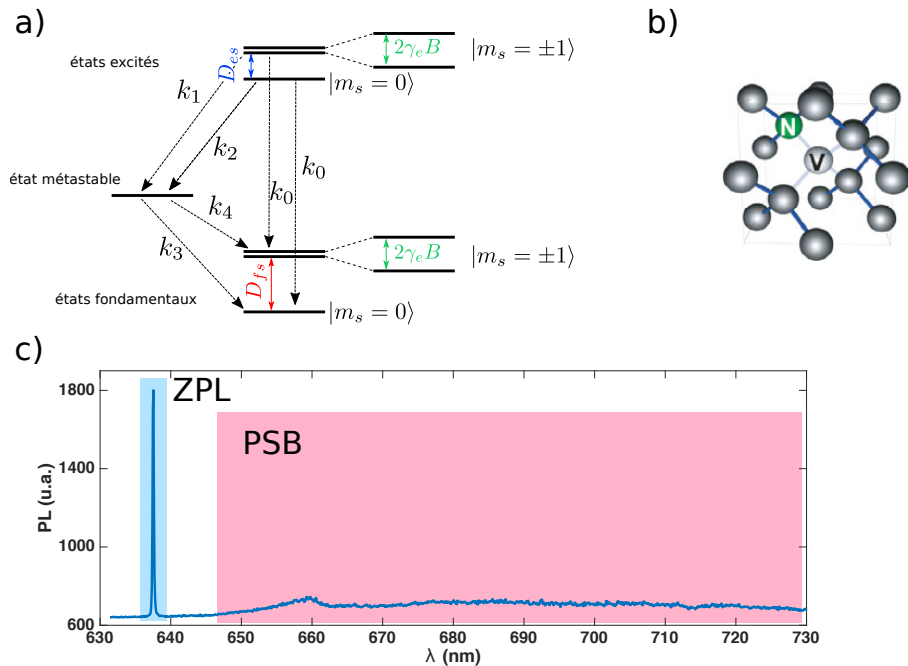


FIGURE 1.15 – a) Schéma de niveaux du centre NV. b) Maille de diamant contenant un centre NV tirée de l'article [46]. c) Spectre de photoluminescence d'un ensemble de centres NV⁻ à température cryogénique mesuré avec le dispositif expérimental décrit au chapitre 2.

La particularité de ce système réside dans la lecture et la polarisation optique de l'état de spin qui implique l'existence de l'état métastable représenté sur la figure 1.15-

a). L'excitation et la désexcitation sans passer par cet état métastable conserve l'état de spin. L'expérience montre que la probabilité de passer dans l'état métastable quand le centre NV⁻ est dans l'état excité est beaucoup plus importante quand l'état de spin est $|m_s = \pm 1\rangle$ ($k_1 \gg k_2$). Une fois dans cet état métastable le système a plus ou moins autant de chance de se retrouver dans l'état fondamental avec un spin $m_s = 0$ ou $m_s = \pm 1$. Pour schématiser, étant donné que l'on a aussi $k_0 \gg k_2$, sous excitation optique continue, si le système se retrouve dans l'état $|m_s = 0\rangle$, il y a alors que la probabilité de passer dans l'état $|m_s = 0\rangle$ en partant de l'état $|m_s \pm 1\rangle$ est non nulle. On peut donc pomper le système dans l'état $|m_s = 0\rangle$.

Cette structure de niveaux permet aussi de lire l'état de spin. En effet, la désexcitation via l'état métastable est non radiative⁷. Cette transition est beaucoup plus probable lorsque le système est dans l'état $|m_s \pm 1\rangle$. Le taux de photoluminescence est alors plus faible lorsque le système est dans cet état que lorsqu'il est dans l'état $|m_s = 0\rangle$. C'est le principe de l'ODMR (*Optically Detected Magnetic Resonance*). Sous excitation continue verte, la fréquence d'un champ microonde est balayée autour de la transition de spin. Lorsque cette fréquence est à résonance avec la transition de spin, on observe une chute du taux de photoluminescence [46].

L'application directe de ce phénomène est la mesure de champs magnétiques à une échelle nanométrique [52]. En effet, la levée de dégénérescence des niveaux $|m_s \pm 1\rangle$ est proportionnelle à la projection du champ magnétique sur l'axe du centre NV. On peut ainsi déterminer cette projection en mesurant l'énergie des transitions de spin en cherchant la fréquence microonde qui fait chuter le taux de photoluminescence. Pour obtenir une telle résolution, un centre NV⁻ unique est placé au bout d'une pointe de microscope à force atomique en diamant.

Le temps de cohérence des états de spin peuvent atteindre $T_2 = 1.8$ ms à température ambiante [4]. On peut aussi utiliser ces spins électroniques accessibles optiquement et grâce à des microondes pour interfacer des spins nucléaires aux durées de vie et de cohérence encore plus longues notamment ceux des atomes de carbone 13 [21]. On peut ainsi réaliser des registres quantiques utiles au traitement de l'information quantique. Récemment, un registre quantique de 10 qubits a été réalisé en utilisant un centre NV⁻ présentant des temps de cohérence de l'ordre de la minute [8] à température cryogénique.

Enfin, grâce à ces états de spins facilement manipulables et au fait qu'à température cryogénique, la largeur spectrale des photons émis sur la ZPL puisse être limitée par le temps de vie, les inégalités de Bell ont pu être violées pour la première fois sans loophole [30].

A cause du faible facteur de Debye-Waller de cet émetteur, le centre NV se prête mal à des expériences en demi-cavité et ne peut conduire à un fort signal d'extinction. Nous nous sommes donc intéressés à d'autres centres colorés du diamant, les centres colorés correspondant à des impuretés du groupe IV.

⁷. en réalité, elle implique l'émission de photons infrarouges mais nous ne les détectons pas dans nos expériences.

Les centres du groupe IV

D'autres centres colorés sont aussi très étudiés à la fois pour leurs propriétés optiques et de spins. Les centres impliquant des éléments du groupe IV en font partie. Ces centres consistent en un atome de silicium, de germanium, d'étain [37] ou de plomb [17] placé entre deux lacunes comme le montre la figure 1.16-b). L'état de charge le plus étudié est l'état chargé négativement. Nous étudierons le contrôle de l'état de charge du centre SiV au chapitre 3. Les orbitales de ces centres colorés ont un spin 1/2. Tous les centres colorés de cette famille présentent la même structure de niveaux. Les énergies des transitions dépendent de l'élément chimique en jeu. La figure 1.16-a) représente la structure de niveaux de ces centres colorés. A cause d'un couplage spin-orbite, les états fondamentaux et excités présentent des doublets dont la levée de dégénérescence dépend de l'élément chimique en jeu. La figure 1.16-c) représente le spectre de photoluminescence d'un ensemble de centres SiV⁻ centré sur la ZPL. On observe bien quatre raies correspondant aux quatre transitions possibles. Le tableau 1.3 résume les énergies des différentes transitions pour les centres SiV⁻, GeV⁻, SnV⁻ et PbV⁻. Ainsi, lorsque le déphasage pur est plus faible que la levée de dégénérescence par couplage spin-orbite, quatre transitions optiques sont spectralement résolues ce qui est le cas à température cryogénique. Ces grandeurs ont été mesurées expérimentalement pour les trois premiers centres. Pour le centre PbV⁻, seule la valeur de la longueur d'onde de la ZPL a été mesurée, les énergies correspondant à la levée de dégénérescence par couplage spin-orbite proviennent de calculs *ab initio* [60].

Centre	λ_{ZPL}	λ_{SO}^g (GHz)	λ_{SO}^u (GHz)	réf.
SiV ⁻	737 nm	45 GHz	257 GHz	[31]
GeV ⁻	602 nm	169 GHz	1088 GHz	[49]
SnV ⁻	619 nm	850 GHz	3000 GHz	[37]
PbV ⁻	550 nm	4385 GHz	6920 GHz	[17; 60]

TABLEAU 1.3 – Récapitulatif des grandeurs relatives aux transitions définies par le schéma de niveaux de la figure 1.16. Les grandeurs présentées sont issues d'études expérimentales exception faite de celles concernant la levée de dégénérescence par couplage spin-orbite du centre PbV⁻ obtenues par calcul *ab initio*.

Optiquement, ils présentent deux avantages majeurs : ces défauts cristallins possèdent un centre d'inversion et n'ont ainsi pas de dipôle permanent, ils sont donc insensibles aux champs électriques externes ce qui les rend peu prompts à la diffusion spectrale. De plus, à cause d'une faible différence du couplage électron-phonon linéaire dans les états fondamentaux et excités, le facteur de Debye-Waller est cette fois-ci très élevé, 70 % pour le centre SiV⁻ [45]. A température cryogénique, ont été mesurées des transitions optiques limitées par le temps de vie [51]. Dans cette étude, une largeur de 136 MHz a été mesurée sur la transition C. Le temps de vie quant à lui vaut 1.72 ns ce qui correspond à une largeur de 94 MHz.

Comme dans le cas du centre NV⁻, la dégénérescence entre niveaux de spin, ici $m_s = \pm 1/2$, peut être levée à l'aide d'un champ magnétique. Une manipulation uniquement optique du spin de ces centres colorés est alors possible. Elle doit se faire à très basse

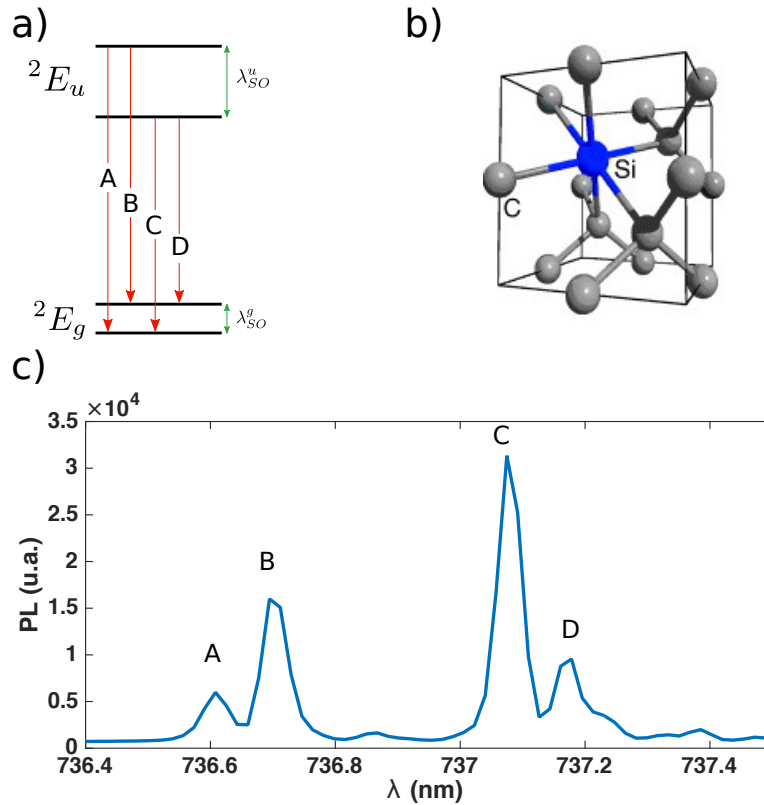


FIGURE 1.16 – a) Schéma de niveaux des centres du groupe IV. b) Maille de diamant contenant un centre SiV tiré de l'article [45]. Tous les centres dont on parle dans cette partie ont la même structure. c) Spectre de photoluminescence centré sur la ZPL d'un ensemble de centres SiV⁻ à température cryogénique mesuré avec le dispositif expérimental décrit au chapitre 2.

température afin de dépeupler les modes de phonons et ainsi réduire le couplage entre les niveaux de spin par couplage électron-phonon [38]. En effet, à 4 K, le temps de cohérence de spin est seulement de 35 ns [50]. Il faut descendre à 100 mK pour obtenir des temps de cohérence de l'ordre de 10 ms [57]. Cela ne suffit pas toujours, en effet, à très basse température, d'autres mécanismes de décohérence peuvent être l'œuvre quelle que soit la température comme le couplage au bain de spins d'autres impuretés comme l'azote de substitution [5] ce qui a pour effet de diminuer le temps de cohérence des niveaux de spin.

Les trois autres centres semblent très prometteurs à ces fins car le couplage spin-orbite est beaucoup plus fort. Il faut donc descendre à moins basse température pour dépeupler totalement les modes de phonons en jeu dans le couplage entre les deux niveaux fondamentaux [60].

1.3 Références

- [1] VM Acosta, C Santori, A Faraon, Z Huang, K-MC Fu, A Stacey, DA Simpson, K Ganesan, S Tomljenovic-Hanic, AD Greentree, et al. Dynamic stabilization of the optical resonances of single nitrogen-vacancy centers in diamond. *Physical review letters*, 108(20) :206401, 2012. [47](#)
- [2] Igor Aharonovich, Dirk Englund, and Milos Toth. Solid-state single-photon emitters. *Nature Photonics*, 10(10) :631, 2016. [38](#)
- [3] WP Ambrose and WE Moerner. Fluorescence spectroscopy and spectral diffusion of single impurity molecules in a crystal. *Nature*, 349(6306) :225, 1991. [44](#)
- [4] Gopalakrishnan Balasubramanian, Philipp Neumann, Daniel Twitchen, Matthew Markham, Roman Kolesov, Norikazu Mizuochi, Junichi Isoya, Jocelyn Achard, Johannes Beck, Julia Tissler, et al. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. *Nature materials*, 8(5) :383, 2009. [48](#)
- [5] Jonas N Becker, Benjamin Pingault, David Groß, Mustafa Gündoğan, Nadezhda Kukharchyk, Matthew Markham, Andrew Edmonds, Mete Atatüre, Pavel Bushev, and Christoph Becher. All-optical control of the silicon-vacancy spin in diamond at millikelvin temperatures. *Physical review letters*, 120(5) :053603, 2018. [50](#)
- [6] Alexios Beveratos, Rosa Brouri, Thierry Gacoin, Jean-Philippe Poizat, and Philippe Grangier. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Physical Review A*, 64(6) :061802, 2001. [46](#)
- [7] Mihir K Bhaskar, Denis D Sukachev, Alp Sipahigil, Ruffin E Evans, Michael J Burek, Christian T Nguyen, Lachlan J Rogers, Petr Siyushev, Mathias H Metsch, Hongkun Park, et al. Quantum nonlinear optics with a germanium-vacancy color center in a nanoscale diamond waveguide. *Physical review letters*, 118(22) :223603, 2017. [45](#)
- [8] CE Bradley, J Randall, MH Abobeih, RC Berrevoets, MJ Degen, MA Bakker, M Markham, DJ Twitchen, and TH Taminiau. A ten-qubit solid-state spin register with quantum memory up to one minute. *Physical Review X*, 9(3) :031045, 2019. [48](#)
- [9] J Bylander, I Robert-Philip, and I Abram. Interference and correlation of two independent photons. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 22(2) :295–301, 2003. [23](#)
- [10] Rémi Carminati, Alexandre Cazé, Da Cao, F Peragut, V Krachmalnicoff, Romain Pierrat, and Yannick De Wilde. Electromagnetic density of states in complex plasmonic systems. *Surface Science Reports*, 70(1) :1–41, 2015. [25](#), [33](#)
- [11] Bernardo Casabone, Julia Benedikter, Thomas Hümmer, Franziska Oehl, Karmel de Oliveira Lima, Theodor W Hänsch, Alban Ferrier, Philippe Goldner, Hugues de Riedmatten, and David Hunger. Cavity-enhanced spectroscopy of a few-ion ensemble in eu3+ : Y2o3. *New Journal of Physics*, 20(9) :095006, 2018. [42](#), [43](#)
- [12] Darrick E Chang, Anders S Sørensen, Eugene A Demler, and Mikhail D Lukin. A single-photon transistor using nanoscale surface plasmons. *Nature Physics*, 3(11) :807, 2007. [34](#), [36](#)

- [13] Yue-Sum Chin, Matthias Steiner, and Christian Kurtsiefer. Nonlinear photon-atom coupling with 4pi microscopy. *Nature communications*, 8(1) :1200, 2017. 45
- [14] J Dalibard, J Dupont-Roc, and C Cohen-Tannoudji. Vacuum fluctuations and radiation reaction : identification of their respective contributions. *Journal de Physique*, 43(11) :1617–1638, 1982. 21
- [15] Gordon Davies. The jahn-teller effect and vibronic coupling at deep levels in diamond. *Reports on Progress in Physics*, 44(7) :787, 1981. 42
- [16] Gordon Davies and MF Hamer. Optical studies of the 1.945 ev vibronic band in diamond. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 348(1653) :285–298, 1976. 47
- [17] S Ditalia Tchernij, T Lühmann, Tobias Herzig, J Küpper, Alessandro Damin, Santo Santonocito, Matteo Signorile, Paolo Traina, Ekaterina Moreva, Federica Celegato, et al. Single-photon emitters in lead-implanted single-crystal diamond. *ACS Photonics*, 5(12) :4864–4871, 2018. 49
- [18] Marcus W Doherty, Neil B Manson, Paul Delaney, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup, and Lloyd CL Hollenberg. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. *Physics Reports*, 528(1) :1–45, 2013. 46
- [19] U. Dörner and P. Zoller. Laser-driven atoms in half-cavities. *Phys. Rev. A*, 66(2) :023816, Aug 2002. 28
- [20] KH Drexhage. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. *Journal of luminescence*, 1 :693–701, 1970. 26
- [21] MV Gurudev Dutt, L Childress, L Jiang, E Togan, J Maze, F Jelezko, AS Zibrov, PR Hemmer, and MD Lukin. Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond. *Science*, 316(5829) :1312–1316, 2007. 48
- [22] J. Eschner, Ch. Raab, F. Schmidt-Kaler, and R. Blatt. Light interference from single atoms and their mirror images. *Nature*, 413(6855) :495–498, October 2001. 29, 31, 32
- [23] Ruffin E Evans, Mihir K Bhaskar, Denis D Sukachev, Christian T Nguyen, Alp Sipahigil, Michael J Burek, Bartholomeus Machielse, Grace H Zhang, Alexander S Zibrov, Edward Bielejec, et al. Photon-mediated interactions between quantum emitters in a diamond nanocavity. *Science*, 362(6415) :662–665, 2018. 45
- [24] Claude Fabre. Atomes et lumière interaction matière rayonnement, 2017. 20
- [25] Josef Friedrich and Dietrich Haarer. Photochemical hole burning : a spectroscopic study of relaxation processes in polymers and glasses. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(2) :113–140, 1984. 39
- [26] Adam Gali. Ab initio theory of nitrogen-vacancy center in diamond. *arXiv preprint arXiv :1906.00047*, 2019. 47
- [27] BD Gerardot, S Seidl, PA Dalgarno, RJ Warburton, M Kroner, K Karrai, A Badolato, and PM Petroff. Contrast in transmission spectroscopy of a single quantum dot. *Applied physics letters*, 90(22) :221106, 2007. 45

- [28] I Gerhardt, G Wrigge, P Bushev, G Zumofen, M Agio, R Pfab, and Vahid Sandoghdar. Strong extinction of a laser beam by a single molecule. *Physical Review Letters*, 98(3) :033601, 2007. 45
- [29] A Gruber, A Dräbenstedt, C Tietz, L Fleury, J Wrachtrup, and C Von Borczyskowski. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers. *Science*, 276(5321) :2012–2014, 1997. 47
- [30] Bas Hensen, Hannes Bernien, Anaïs E Dréau, Andreas Reiserer, Norbert Kalb, Machiel S Blok, Just Ruitenber, Raymond FL Vermeulen, Raymond N Schouten, Carlos Abellán, et al. Loophole-free Bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres. *Nature*, 526(7575) :682, 2015. 48
- [31] Christian Hepp, Tina Müller, Victor Waselowski, Jonas N Becker, Benjamin Pingault, Hadwig Sternschulte, Doris Steinmüller-Nethl, Adam Gali, Jeronimo R Maze, Mete Atatüre, et al. Electronic structure of the silicon vacancy color center in diamond. *Physical Review Letters*, 112(3) :036405, 2014. 49
- [32] G Hétet, L Slodička, A Glätzle, M Hennrich, and R Blatt. QED with a spherical mirror. *Physical Review A*, 82(6) :063812, 2010. 28
- [33] G Hétet, L Slodička, M Hennrich, and R Blatt. Single atom as a mirror of an optical cavity. *Physical review letters*, 107(13) :133002, 2011. 37
- [34] G Hétet, L Slodička, N Röck, and R Blatt. Free-space read-out and control of single-ion dispersion using quantum interference. *Physical Review A*, 88(4) :041804, 2013. 45
- [35] Chong-Ki Hong, Zhe-Yu Ou, and Leonard Mandel. Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference. *Physical review letters*, 59(18) :2044, 1987. 21
- [36] Jaesuk Hwang, Martin Pototschnig, Robert Lettow, Gert Zumofen, Alois Renn, Stephan Götzinger, and Vahid Sandoghdar. A single-molecule optical transistor. *Nature*, 460(7251) :76, 2009. 45
- [37] Takayuki Iwasaki, Yoshiyuki Miyamoto, Takashi Taniguchi, Petr Siyushev, Mathias H Metsch, Fedor Jelezko, and Mutsuko Hatano. Tin-vacancy quantum emitters in diamond. *Physical review letters*, 119(25) :253601, 2017. 49
- [38] Kay D Jahnke, Alp Sipahigil, Jan M Binder, Marcus W Doherty, Mathias Metsch, Lachlan J Rogers, Neil B Manson, Mikhail D Lukin, and Fedor Jelezko. Electron-phonon processes of the silicon-vacancy centre in diamond. *New Journal of Physics*, 17(4) :043011, 2015. 42, 50
- [39] Mohammad Jamali, Ilja Gerhardt, Mohammad Rezai, Karsten Frenner, Helmut Fedder, and Jörg Wrachtrup. Microscopic diamond solid-immersion-lenses fabricated around single defect centers by focused ion beam milling. *Review of Scientific Instruments*, 85(12) :123703, 2014. 46
- [40] Peter Lodahl, Sahand Mahmoodian, and Søren Stobbe. Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures. *Reviews of Modern Physics*, 87(2) :347, 2015. 38

- [41] AA Maradudin. Theoretical and experimental aspects of the effects of point defects and disorder on the vibrations of crystals—1. In *Solid state physics*, volume 18, pages 273–420. Elsevier, 1966. [42](#)
- [42] Srujan Meesala, Young-Ik Sohn, Benjamin Pingault, Linbo Shao, Haig A Atikian, Jeffrey Holzgrafe, Mustafa Gündoğan, Camille Stavrakas, Alp Sipahigil, Cleaven Chia, et al. Strain engineering of the silicon-vacancy center in diamond. *Physical Review B*, 97(20) :205444, 2018. [44](#)
- [43] W. E. Moerner and L. Kador. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :2535–2538, May 1989. [45](#)
- [44] Oliver Neitzke, Anthony Morfa, Janik Wolters, Andreas W Schell, Günter Kewes, and Oliver Benson. Investigation of line width narrowing and spectral jumps of single stable defect centers in zno at cryogenic temperature. *Nano letters*, 15(5) :3024–3029, 2015. [44](#)
- [45] Elke Neu, David Steinmetz, Janine Riedrich-Möller, Stefan Gsell, Martin Fischer, Matthias Schreck, and Christoph Becher. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium. *New Journal of Physics*, 13(2) :025012, 2011. [49](#), [50](#)
- [46] P Neumann, R Kolesov, V Jacques, J Beck, J Tisler, A Batalov, Lachlan Rogers, NB Manson, G Balasubramanian, F Jelezko, et al. Excited-state spectroscopy of single nv defects in diamond using optically detected magnetic resonance. *New Journal of Physics*, 11(1) :013017, 2009. [47](#), [48](#)
- [47] Lukas Novotny and Bert Hecht. *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012. [24](#), [25](#)
- [48] Michel Orrit. Nanooptics : Photons pushed together. *Nature*, 460(7251) :42, 2009. [45](#)
- [49] Yuri N Palyanov, Igor N Kupriyanov, Yuri M Borzdov, and Nikolay V Surovtsev. Germanium : a new catalyst for diamond synthesis and a new optically active impurity in diamond. *Scientific reports*, 5 :14789, 2015. [49](#)
- [50] Lachlan J Rogers, Kay D Jahnke, Mathias H Metsch, Alp Sipahigil, Jan M Binder, Tokuyuki Teraji, Hitoshi Sumiya, Junichi Isoya, Mikhail D Lukin, Philip Hemmer, et al. All-optical initialization, readout, and coherent preparation of single silicon-vacancy spins in diamond. *Physical review letters*, 113(26) :263602, 2014. [50](#)
- [51] Lachlan J Rogers, Kay D Jahnke, T Teraji, Luca Marseglia, Christoph Müller, Boris Naydenov, Hardy Schauffert, C Kranz, Junichi Isoya, Liam P McGuinness, et al. Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state. *Nature communications*, 5 :4739, 2014. [49](#)
- [52] L Rondin, J-P Tetienne, P Spinicelli, C Dal Savio, K Karrai, G Dantelle, A Thiaville, S Rohart, J-F Roch, and V Jacques. Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer. *Applied Physics Letters*, 100(15) :153118, 2012. [48](#)

- [53] Jung-tsung Shen and Shanhui Fan. Coherent photon transport from spontaneous emission in one-dimensional waveguides. *Optics letters*, 30(15) :2001–2003, 2005. [34](#)
- [54] Alp Sipahigil, Ruffin E Evans, Denis D Sukachev, Michael J Burek, Johannes Borregaard, Mihir K Bhaskar, Christian T Nguyen, Jose L Pacheco, Haig A Atikian, Charles Meuwly, et al. An integrated diamond nanophotonics platform for quantum-optical networks. *Science*, 354(6314) :847–850, 2016. [36](#), [45](#)
- [55] P Siyushev, F Kaiser, V Jacques, I Gerhardt, S Bischof, H Fedder, J Dodson, M Markham, D Twitchen, F Jelezko, et al. Monolithic diamond optics for single photon detection. *Applied physics letters*, 97(24) :241902, 2010. [46](#)
- [56] L Slodička, G Hétet, N Röck, P Schindler, M Hennrich, and R Blatt. Atom-atom entanglement by single-photon detection. *Physical review letters*, 110(8) :083603, 2013. [37](#)
- [57] Denis D Sukachev, Alp Sipahigil, Christian T Nguyen, Mihir K Bhaskar, Ruffin E Evans, Fedor Jelezko, and Mikhail D Lukin. Silicon-vacancy spin qubit in diamond : a quantum memory exceeding 10 ms with single-shot state readout. *Physical review letters*, 119(22) :223602, 2017. [50](#)
- [58] JP Tetienne, L Rondin, P Spinicelli, M Chipaux, T Debuisschert, JF Roch, and V Jacques. Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond : an application to qualitative all-optical magnetic imaging. *New Journal of Physics*, 14(10) :103033, 2012. [47](#)
- [59] Meng Khoon Tey, Gleb Maslennikov, Timothy CH Liew, Syed Abdullah Aljunid, Florian Huber, Brenda Chng, Zilong Chen, Valerio Scarani, and Christian Kurtsiefer. Interfacing light and single atoms with a lens. *New Journal of Physics*, 11(4) :043011, 2009. [45](#)
- [60] Gergő Thiering and Adam Gali. Ab initio magneto-optical spectrum of group-iv vacancy color centers in diamond. *Physical Review X*, 8(2) :021063, 2018. [49](#), [50](#)
- [61] Thai Hien Tran, Petr Siyushev, Jörg Wrachtrup, and Ilja Gerhardt. Extinction of light and coherent scattering by a single nitrogen-vacancy center in diamond. *Physical Review A*, 95(5) :053831, 2017. [45](#)
- [62] Pierre Türschmann, Hanne Le Jeannic, Signe F Simonsen, Harald R Haakh, Stephan Götzinger, Vahid Sandoghdar, and Nir Rotenberg. Coherent nonlinear optics of quantum emitters in nanophotonic waveguides. *arXiv preprint arXiv :1906.08565*, 2019. [34](#)
- [63] AN Vamivakas, M Atatüre, J Dreiser, ST Yilmaz, A Badolato, AK Swan, BB Goldberg, A Imamöglu, and MS Ünlü. Strong extinction of a far-field laser beam by a single quantum dot. *Nano letters*, 7(9) :2892–2896, 2007. [45](#)
- [64] Daqing Wang, Hrishikesh Kelkar, Diego Martin-Cano, Dominik Rattenbacher, Alexey Shkarin, Tobias Utikal, Stephan Götzinger, and Vahid Sandoghdar. Turning a molecule into a coherent two-level quantum system. *Nature Physics*, page 1, 2019. [45](#)

- [65] Yimin Wang, Jiří Minář, Gabriel Hétet, and Valerio Scarani. Quantum memory with a single two-level atom in a half cavity. *Physical Review A*, 85(1) :013823, 2012. 37
- [66] M. A. Wilson, P. Bushev, J. Eschner, F. Schmidt-Kaler, C. Becher, R. Blatt, and U. Dörner. Vacuum-field level shifts in a single trapped ion mediated by a single distant mirror. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :213602, Nov 2003. 31
- [67] Janik Wolters, Nikola Sadzak, Andreas W Schell, Tim Schröder, and Oliver Benson. Measurement of the ultrafast spectral diffusion of the optical transition of nitrogen vacancy centers in nano-size diamond using correlation interferometry. *Physical review letters*, 110(2) :027401, 2013. 44, 47
- [68] Gert Wrigge, Ilja Gerhardt, Jaesuk Hwang, Gert Zumofen, and Vahid Sandoghdar. Efficient coupling of photons to a single molecule and the observation of its resonance fluorescence. *Nature Physics*, 4(1) :60, 2008. 45
- [69] Alexander M Zaitsev. *Optical properties of diamond : a data handbook*. Springer Science & Business Media, 2013. 46
- [70] G Zumofen, NM Mojarad, Vahid Sandoghdar, and M Agio. Perfect reflection of light by an oscillating dipole. *Physical Review Letters*, 101(18) :180404, 2008. 36

Chapitre 2

Techniques d'investigation de l'interaction entre lumière et atomes nichés dans un solide

La première réalisation de mon travail de thèse a été le développement d'une plateforme expérimentale permettant d'étudier les propriétés optiques de différents échantillons de la matière condensée à température cryogénique. Ces mesures nous permettent de déterminer si un échantillon convient à la réalisation des expériences décrites au premier chapitre. Nous utilisons un cryostat original permettant de placer les optiques du microscope à l'intérieur de la chambre à vide et ainsi au plus près de l'échantillon ce qui nous permet de réaliser les interfaces décrites au chapitre précédent.

Dans le présent chapitre, je décris les techniques expérimentales mises en place puis présente des résultats intéressants concernant des échantillons issus de nos collaborations. En particulier, les nanodiamants synthétisés par dépôt de vapeur chimique (CVD¹) contenant des centres GeV^- et SiV^- ont des propriétés de photoluminescence remarquables. Nous avons notamment observé des largeurs spectrales inférieures au GHz. Ces défauts cristallins sont ainsi de bons candidats pour étudier la modification du temps de vie en demi-cavité et le couplage cohérent lumière-matière. Sont également décrites dans ce chapitre des mesures d'autocorrélation réalisées sur des échantillons de nitrure de bore (BN). Elles permettent de mettre en évidence l'unicité des émetteurs se logeant dans ce matériau.

Les expériences traitées dans les chapitres 3 et 4 utilisent ce dispositif dans le cadre de mesures plus spécifiques.

Sommaire

2.1	La microscopie confocale	59
	Résolution du microscope confocal	59
	Imagerie	62
	Spectrométrie	62
2.2	Le cryostat	64
	Système $4f$	65
2.3	Excitation résonante	67
2.4	Mesures résolues en temps	70

1. *Chemical Vapor Deposition*

*CHAPITRE 2. TECHNIQUES D'INVESTIGATION DE L'INTERACTION ENTRE
LUMIÈRE ET ATOMES NICHÉS DANS UN SOLIDE*

2.4.1	Mesures de temps de vie	70
	Temps de vie courts	70
	Cas pratique : mesure du temps de vie de centre NV ⁰ dans des nanodiamants	71
	Temps de vie longs	74
2.4.2	Mesures d'autocorrélation	74
	Cas pratique : émetteurs uniques dans des flocons de hBN	75
2.5	Caractérisation d'échantillons : nanodiamants contenant des centres SiV et GeV	77
2.6	Références	83

2.1 La microscopie confocale

La première étape de la caractérisation de nos échantillons consiste en l'étude de la photoluminescence (PL) des émetteurs lorsqu'ils sont excités hors résonance. L'outil de base utilisé dans ce cadre est le microscope confocal. Un centre coloré unique peut être difficile à détecter. Il faut donc à la fois les exciter efficacement et collecter leur PL en maximisant le rapport signal sur bruit. La figure 2.1 est un schéma décrivant ce système optique. Il permet de remplir ces deux conditions : le laser d'excitation, en vert sur la figure, est focalisé sur l'échantillon par un objectif de microscope ou une lentille ce qui maximise la densité de puissance au niveau de l'émetteur et donc l'excitation. La PL, en rouge sur la figure, est collimatée par le même objectif. Les chemins optiques du laser d'excitation et de la PL sont séparés grâce à un miroir dichroïque qui, ici, réfléchit la lumière verte et laisse passer la lumière rouge. La PL est ensuite filtrée spatialement en étant focalisée au travers d'un trou confocal qui doit être l'image du point sur lequel le laser d'excitation est focalisé. Cela a pour conséquence de maximiser le rapport signal sur bruit. En effet, les signaux lumineux ne provenant pas du point de l'échantillon sur lequel est focalisé le laser sont coupés par le trou confocal comme le montre le chemin en jaune sur la figure. Le trou confocal permet aussi de réduire la profondeur de champ ce qui est représenté par les chemins en pointillés sur la figure : la lumière émise par une source ponctuelle en dehors du plan focal est coupée elle aussi par le trou confocal.

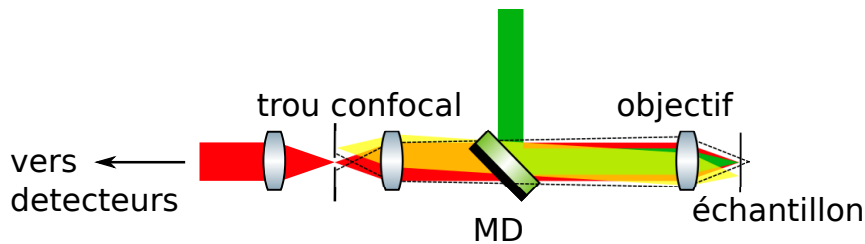


FIGURE 2.1 – Schéma décrivant le principe du microscope confocal. Le laser d'excitation en vert est focalisé sur l'échantillon. La PL en rouge est collectée par le même objectif puis séparée du laser vert grâce à un miroir dichroïque (MD). Elle est ensuite filtrée spatialement en étant focalisée au travers du trou confocal. Elle est ensuite envoyée vers les détecteurs. Le chemin en jaune montre qu'un signal provenant d'un autre endroit de l'échantillon que celui où est focalisé le laser d'excitation est filtré par le trou confocal. Le chemin en pointillé montre qu'un point source hors du plan focal est lui aussi filtré par le trou confocal.

Résolution du microscope confocal

L'article de revue [22] explique comment calculer la résolution d'un microscope confocal. La résolution correspond à la distance séparant deux émetteurs ponctuels à partir de laquelle on peut déterminer la position de ces deux émetteurs. En microscopie, le critère communément utilisé est le critère de Rayleigh : la figure de diffraction d'un faisceau monochromatique gaussien de longueur d'onde λ focalisé dans le plan focal par une lentille d'ouverture numérique ON est composée d'une alternance de cercles concentriques lumineux et sombres et est appelée tâche d'Airy. La résolution transverse dans le plan focal correspond au rayon du premier cercle sombre. Lorsque deux émetteurs sont séparés de cette grandeur, l'amplitude du creux de signal séparant les deux maxima correspondant aux deux émetteurs est de 26 %. La résolution transverse d'un microscope classique vaut :

$$r_{tr} = 1.22 \frac{\lambda}{2ON} \quad (2.1)$$

La densité de puissance du laser d'excitation en trois dimensions correspond à la fonction d'étalement du point ou réponse impulsionnelle spatiale (*point spread function*). En microscopie conventionnelle, l'image d'un ensemble d'émetteurs correspond au produit de convolution de la distribution spatiale des émetteurs et de cette fonction d'étalement du point. On peut écrire simplement la fonction d'étalement dans le plan focal ainsi que le long de l'axe optique :

$$\begin{aligned} \text{psf}(r, z = 0) &= 2 \left(\frac{J_1[(2\pi/\lambda)ONr]}{(2\pi/\lambda)ONr} \right)^2, \\ \text{psf}(r = 0, z) &= \left(\frac{\sin[(\pi/2n\lambda)ON^2r]}{(\pi/2n\lambda)ON^2r} \right)^2. \end{aligned} \quad (2.2)$$

J_1 correspond à la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 1, r à la distance du point à l'axe optique et z à la distance séparant le point du plan focal. n est l'indice optique du milieu.

En microscopie confocale, il faut aussi prendre en compte la fonction d'étalement relative à la collection [14]. L'image formée est alors le produit de convolution de la distribution spatiales des émetteurs avec le produit des fonctions d'étalement de l'excitation et de la collection dans le cas où les émetteurs ne sont pas saturés par le laser d'excitation. En supposant que les modes de l'excitation et de la collection sont les mêmes, on obtient la résolution transverse :

$$r_{tr} = 0.88 \frac{\lambda}{2ON}. \quad (2.3)$$

On peut dans ces conditions, également obtenir une résolution axiale suivant le critère de Rayleigh² :

$$r_{ax} = 3 \frac{n\lambda}{2ON^2}. \quad (2.4)$$

Il est important de noter que ces formules sont valables sous l'hypothèse que l'excitation et la détection se font à la même longueur d'onde ce qui n'est pas le cas en pratique. Pour avoir une borne supérieure de la résolution, il faut utiliser la longueur d'onde de détection qui est plus grande que celle d'excitation. En effet, plus la longueur d'onde est grande, plus la tâche d'Airy est étalée. Pour avoir une idée plus précise de la résolution lorsque les deux longueurs d'onde sont différentes, on peut utiliser les équations 2.2 :

$$\text{psf}_{conf}(r, z) = \text{psf}(r, z, \lambda_{exc}) \times \text{psf}(r, z, \lambda_{col}), \quad (2.5)$$

où λ_{exc} représente la longueur d'onde du laser d'excitation et λ_{col} , celle de la collection. La figure 2.2 représente les fonctions d'étalement transverse (cf. fig. 2.2-a)) et axiale (cf. fig. 2.2-b)) correspondant à l'excitation (en bleu) et à la collection (en rouge). En jaune, sont tracées les fonctions d'étalement transverse et axiale du système confocale. Ici, $\lambda_{exc} = 532$ nm, $\lambda_{col} = 740$ nm et $ON = 0.4$. Ceci est valable lorsque la lentille ou l'objectif utilisé est achromatique. On observe sur ces courbes qu'un émetteur situé à environ 10λ du point

² dans le sens où la résolution est définie comme la distance séparant deux émetteurs identiques donnant lieu à un creux entre les deux pics de signal de 26%.

focal sur l'axe optique n'est plus détecté par le système ce qui aura son importance au chapitre 4.

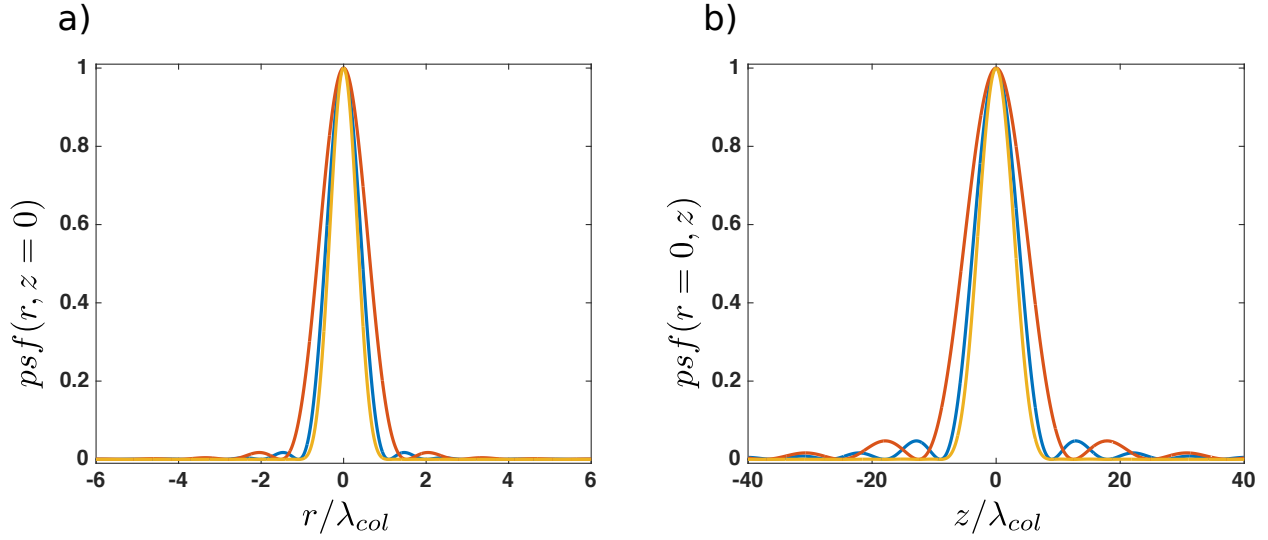


FIGURE 2.2 – a) En bleu, fonction d'étalement transverse correspondant à l'excitation ($\lambda_{exc} = 532$ nm). En rouge, fonction d'étalement transverse correspondant à la collection ($\lambda_{col} = 740$ nm). En jaune, fonction d'étalement transverse correspondant au système confocal. $ON = 0.4$. b) En bleu, fonction d'étalement axiale correspondant à l'excitation ($\lambda_{exc} = 532$ nm). En rouge, fonction d'étalement axiale correspondant à la collection ($\lambda_{col} = 740$ nm). En jaune, fonction d'étalement axiale correspondant au système confocal. $ON = 0.4$.

Imagerie

En général, nous utilisons pour l'excitation une diode laser³ de 4.5 mW dont la longueur d'onde vaut 532 nm. Dans notre montage expérimental, la PL est couplée dans une fibre optique, l'ouverture de la fibre faisant office de trou confocal. En amont de la collection, est placé un filtre coupe-bande très étroit⁴ (*notch*) afin de filtrer le signal du laser. Divers autres filtres peuvent être utilisés. La PL est ensuite envoyée soit vers un spectromètre, soit vers une photodiode à avalanche (APD)⁵. L'APD génère une impulsion TTL à chaque fois qu'un photon unique est détecté. Ce signal est envoyé vers un compteur qui nous permet de mesurer un taux de photoluminescence. Ce compteur est connecté à un ordinateur afin de visualiser et d'enregistrer les signaux.

Deux microscopes ont été construits : le premier permet l'étude des échantillons à température ambiante et le second à température cryogénique. Dans le cas du microscope à température ambiante, l'échantillon est placé sur un actuateur piézoélectrique⁶ qui permet de déplacer l'échantillon par rapport à l'objectif suivant les trois directions de l'espace. On peut ainsi mesurer en chaque point de l'échantillon un taux de PL grâce à l'APD et reconstruire ainsi une carte de PL ce qui nous permet de localiser précisément les émetteurs. La figure 2.3-b) nous montre une carte de PL réalisée de cette façon ainsi qu'une image réalisée par microscopie électronique pour la comparaison. L'échantillon est un dépôt sur une plaque de quartz de nanodiamants photoluminescents MD 37⁷. Nous reviendrons plus en détail sur ces échantillons dans la partie 2.5. La figure 2.3-a) est une image de microscopie électronique à balayage. Elle nous permet de mesurer la taille des diamants : les plus petits font 200 nm. Des agglomérats pouvant mesurer jusqu'à 5 microns sont aussi présents. La carte de PL est réalisée sur une surface de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. L'échelle est la même que celle de l'image de microscopie électronique. On y voit également des zones très brillantes et relativement étendues (sur quelques microns) que l'on peut associer à un agglomérat. On peut aussi détecter des zones moins brillantes dont la taille est de l'ordre de la limite de diffraction (environ un micron). On peut imaginer qu'il s'agit de nanodiamants uniques mais on ne peut pas en être certain et des études plus poussées des propriétés de PL sont nécessaires.

Spectrométrie

Le spectromètre permet de connaître le spectre de la PL. Il est composé d'un réseau qui diffracte la lumière incidente suivant une direction dépendant de la longueur d'onde sur une caméra⁸. Deux réseaux sont disponibles. Leurs densités de traits sont 1200 l/mm et 1800 l/mm. Plus cette densité est importante, plus la lumière incidente est diffractée ce qui permet d'obtenir une meilleure résolution en longueur d'onde. En contrepartie, la transmission est plus faible et la plage de longueurs d'onde détectée par la caméra est plus petite. Il faut donc intégrer plus longtemps pour avoir le même rapport signal sur bruit. La meilleure résolution atteignable est environ 0.01 nm ce qui est beaucoup plus grand que la largeur limitée par le temps de vie des émetteurs que nous voulons étudier. On ne peut donc pas mesurer avec précision des largeurs de raie presque limitées par le temps

3. Thorlabs CPS532

4. Thorlabs NF533-17

5. SPCM-AQRH-15 Excelitas Technologies

6. PI P-611.3 NanoCube

7. Nom de l'échantillon

8. Andor DU401A-BVF

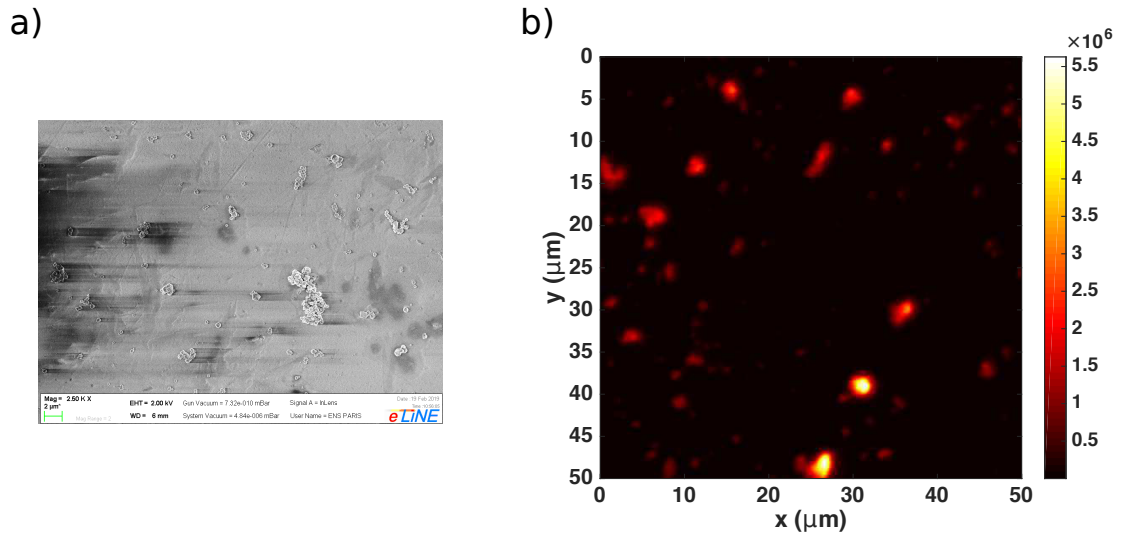


FIGURE 2.3 – a) Image de nanodiamants photoluminescents (MD37) déposés sur un substrat de quartz réalisée au microscope électronique à balayage. b) Image du même échantillon réalisée grâce à notre microscope confocale. Les échelles des deux images sont les mêmes.

de vie. D'autres techniques qui seront abordées par la suite ont été mises en place dans ce but. L'entrée du spectromètre est fibrée ce qui permet de passer de ce dernier à l'APD simplement en déconnectant et en reconnectant une fibre.

2.2 Le cryostat

Pour étudier les échantillons à température cryogénique, ceux-ci sont placés dans un cryostat développé par la société MyCryoFirm. Celui que nous utilisons présente une particularité : la chambre à vide accueille une plateforme à température ambiante permettant de placer les optiques au plus près de l'échantillon qui lui, est fixé sur un doigt froid posé sur une plateforme à température cryogénique. Les deux plateformes sont séparées par un écran thermique thermalisé à 50 K. Le cryostat fonctionne en circuit fermé d'hélium et utilise un cryogénérateur de type tube pulsée permettant d'atteindre 3 K. Cette technologie engendre des vibrations, 3 nm RMS selon le constructeur⁹. Pour éviter un échauffement par rayonnement thermique, un écran thermique peut être placé entre les optiques et le doigt froid. Le volume disponible à l'intérieur de la chambre à vide est particulièrement important ce qui nous permet d'y placer les optiques nécessaires à la réalisation de l'interface atome-champ présentée dans la partie précédente. Ce dispositif permet notamment d'étudier l'interaction lumière matière en transmission de l'échantillon. Il permet aussi d'approcher des optiques à température ambiante très près de l'échantillon lorsqu'il est à température cryogénique. A cause du rayonnement thermique, la base de l'échantillon peut être refroidie à seulement 10 K lorsqu'il n'y a pas d'écran thermique entre l'échantillon et l'objectif en l'état actuel des choses. Une photo de ce dispositif est reproduite sur la figure 2.4.

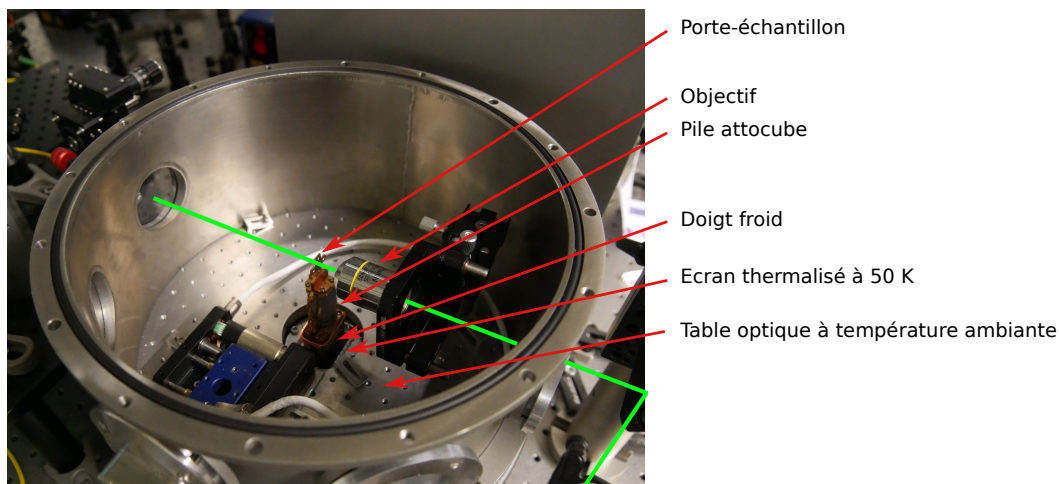


FIGURE 2.4 – Photo de la chambre à vide du cryostat. Le chemin optique est représenté en vert. Pour rendre visible le doigt froid, l'écran thermique a été retiré.

L'échantillon est placé sur une pile attocube¹⁰ permettant de le déplacer dans les trois directions de l'espace sur une plage de 3 mm afin de le positionner par rapport à l'objectif. Ces actionneurs conduisent très mal la chaleur. Pour refroidir convenablement l'échantillon, un pont thermique¹¹ est placé entre la base de la pile attocube et l'échantillon. Ce coupleur thermique contient une résistance calibrée¹² nous permettant de mesurer la température au plus près de l'échantillon.

9. <http://www.mycryofirm.com/applications-2/>

10. deux ANPx51/LT/HV et un ANPz51/LT/HV

11. ATC 50

12. Cernox

Système $4f$

Nous ne pouvons pas utiliser ces actionneurs pour réaliser des cartes de PL. En effet, le déplacement des platines attocube n'est pas reproductible. C'est pourquoi nous utilisons à ces fins un système $4f$. Cette fois-ci, ce n'est plus l'échantillon qui est déplacé par rapport à l'objectif mais le point du plan focal sur lequel le laser est focalisé dont on modifie la position. Pour ce faire, l'angle d'incidence du faisceau d'excitation à l'entrée de l'objectif est contrôlé en utilisant un miroir à angle pilotable¹³ (en anglais *Fast Steering Mirror*). Les coordonnées (x, y) dans le plan focal sont reliées aux angles d'incidence (θ, ϕ) par la relation

$$(x, y) = (f_{obj} \tan \theta, f_{obj} \tan \phi)$$

où f_{obj} est la focale de l'objectif. Il est important de noter que lorsque le miroir pivote d'un angle $\delta\theta_m$, le faisceau incident est dévié d'un angle $\delta\theta = 2\delta\theta_m$.

Pour faire en sorte que le faisceau entre dans la pupille de l'objectif quelque soit l'angle d'incidence, on utilise un système $4f$. La figure 2.5 est un schéma qui illustre le fonctionnement de ce système optique. Il s'agit de deux lentilles de même focale f placées à une distance $2f$ l'une de l'autre entre le miroir pilotable en angle et la pupille d'entrée de l'objectif. Ceux-ci doivent être séparés d'une distance $4f$. On peut voir que lorsque le miroir et la pupille d'entrée de l'objectif sont séparés d'une distance $4f$, tous les rayons issus d'un point du miroir se recoupent en un même point du plan focal.

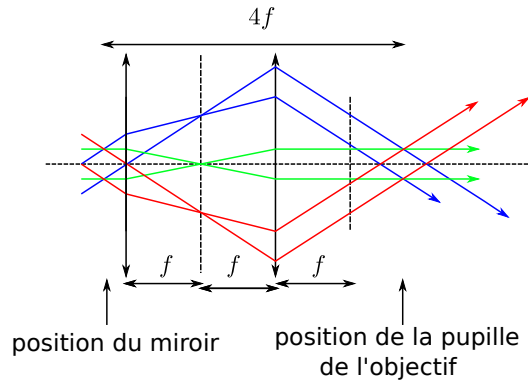


FIGURE 2.5 – Principe optique du montage $4f$: les faisceaux issus d'un même point situé à une distance inférieure à $2f$ de la première lentille se recoupent en un point situé à une distance $4f$.

Grâce à cette technique, la partie mobile permettant de réaliser des cartes de PL est située à l'extérieur du cryostat. La figure 2.6 représente le montage optique nous permettant l'étude des propriétés optiques à température cryogénique. Des miroirs mobiles permettent d'utiliser ou non le système $4f$. La PL est séparée en deux par une lame séparatrice et couplée dans deux fibres qui peuvent être aussi bien monomodes que multimodes en fonction des besoins.

13. Newport FSM-300

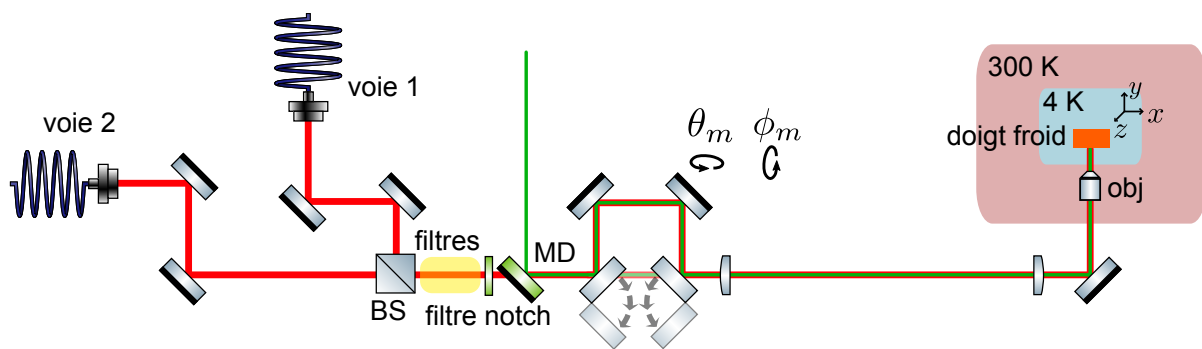


FIGURE 2.6 – Schéma du microscope confocal à froid. Des miroirs mobiles permettent d'utiliser ou non le montage $4f$. Deux voies de collections permettent de pouvoir réaliser simultanément des mesures différentes, faire des mesures d'autocorrélation et aligner l'excitation résonante. Une lame séparatrice notée BS (*Beam Splitter*) permet de coupler la PL dans deux fibres différentes. MD : Miroir Dichroïque.

2.3 Excitation résonante

Pour étudier nos échantillons, l'étude de la photoluminescence résolue en excitation (PLE) peut être utile. Elle nécessite un laser dont la longueur d'onde est accordable et permet notamment de mesurer la largeur des transitions optiques de nos émetteurs avec une résolution déterminée par la largeur spectrale du laser. Pour réaliser ces mesures, on enregistre le taux de PL sur la PSB en fonction de la longueur d'onde du laser qui est balayée autour de la ZPL des émetteurs. Le laser et le signal utile sont ainsi séparés grâce à un filtre qui laisse passer les grandes longueurs d'onde. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, on obtient une lorentzienne lorsqu'est tracé le taux de PL sur la PSB en fonction de la fréquence du laser, le taux de PL étant proportionnelle aux populations de l'état excité ρ_{bb} . A basse puissance, la largeur de la lorentzienne est directement liée au temps de vie et au déphasage pur : $2\pi\Delta\nu = 2\Gamma_2$. A basse température, on s'attend à mesurer des largeurs limitées par le temps de vie d'environ 10 MHz pour les centres NV⁻ et 100 MHz pour les centres SiV⁻. La largeur de raie des lasers utilisés est très petite devant ces grandeurs (< 300 kHz) ce qui rend la mesure possible. La longueur d'onde d'émission de ce type de laser est accordable sur quelques nanomètres seulement. Nous disposons donc de deux diodes laser¹⁴ correspondant aux ZPL des centres NV⁻ et SiV⁻.

La figure 2.7 représente un schéma du montage optique correspondant au couplage du laser dans des fibres. Les deux lasers sont couplés dans des fibres optiques monomodes. Cela a deux avantages : premièrement, la fibre monomode permet de filtrer spatialement l'émission du laser. Ensuite, cela nous permet d'amener facilement le laser en différents points du montage optique. Un même laser est couplé dans deux fibres. L'une est utilisée pour envoyer le laser vers l'échantillon tandis que l'autre sert à recueillir des informations spectrales sur l'émission du laser. Le faisceau laser passe d'abord au travers d'un isolateur de Faraday afin de s'assurer que des photons du laser ne reviennent pas en arrière et ne perturbent le fonctionnement de la diode. La première lame demi-onde permet d'optimiser la puissance traversant l'isolateur. Ensuite, un obturateur permet de couper mécaniquement le faisceau laser. Il est ensuite séparé en deux par un cube polariseur. La seconde lame demi-onde permet de contrôler la quantité de laser allant d'un côté et de l'autre. En général, la voie B est envoyée vers un interféromètre pour déterminer la fréquence relative du laser. La voie A est en général utilisée pour exciter l'échantillon. Un filtre passe-bande accordable Semrock permet de couper la lumière parasite émise par le laser. Ce filtre est placé sur la voie qui va permettre d'exciter l'échantillon.

Le fait de disposer d'un microscope confocal avec deux voies fibrées permet d'en utiliser une pour exciter le système à résonance tout en collectant la PL sur la PSB grâce à l'autre voie. L'alignement de l'excitation est assez simple. On optimise la collection de la PL de la ZPL dans une fibre monomode (Voie 1 du schéma 2.6). On connecte ensuite la fibre dans laquelle est couplé le laser résonant à la fibre dans laquelle la collection de la PL a été optimisée. En pratique, on connecte les voies A et 1. Pour la mesure de PLE, on collecte la PL sur la PSB par la voie 2. Un filtre est placé sur cette voie afin de couper la lumière provenant du laser¹⁵.

La fréquence du laser est balayée en faisant varier la position du réseau du laser qui est monté sur un actuateur piézoélectrique. La tension de commande est générée par une

14. Toptica DL-Pro

15. Thorlabs FELH0750 pour les centres SiV⁻ et FELH0650 pour les centres NV⁻

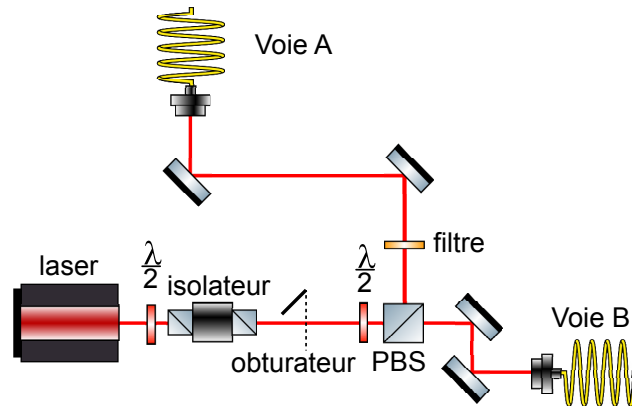


FIGURE 2.7 – Schéma du montage optique permettant de contrôler la puissance du laser résonant et de le coupler dans des fibres monomodes. PBS : cube polariseur (*polarizing beam splitter*)

carte d'acquisition et de contrôle¹⁶ connectée à l'ordinateur. Pour connaître l'amplitude du balayage en fréquence, un interféromètre de Michelson est utilisé. Il est représenté sur la figure 2.8-a). La voie B du laser est connectée à l'entrée de l'interféromètre de Michelson et l'intensité du signal en sortie est enregistrée à l'aide d'une photodiode. L'intervalle spectral libre du Michelson est typiquement de 1 GHz. La figure 2.8-b) représente l'intensité du signal (en bleu) en sortie de l'interféromètre lorsque la tension de commande de la position du réseau est balayée. Cette tension est représentée en rouge. On ne peut pas faire varier la fréquence du laser sur des plages de plus d'une quinzaine de GHz sans observer de saut de mode du laser qui se caractérise par un changement brutal de sa fréquence. Cela limite donc la largeur mesurable par PLE. De plus, lorsque la fréquence du laser varie de plusieurs GHz, sa puissance évolue aussi sensiblement. Il faut donc enregistrer systématiquement la puissance en fonction de la fréquence relative pour normaliser le signal de PLE.

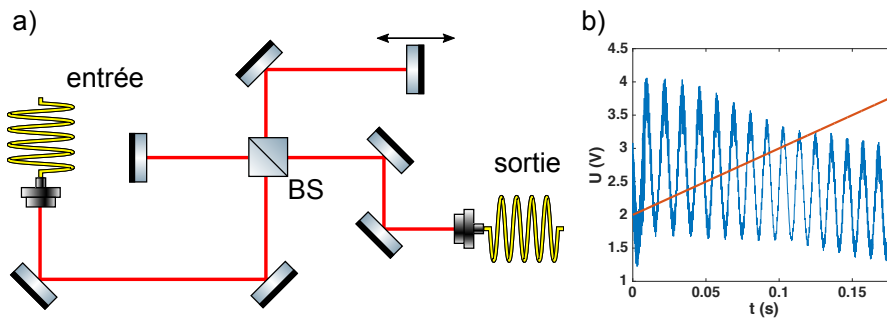


FIGURE 2.8 – a) Schéma de l'interféromètre de Michelson utilisé dans cette étude. BS : lame séparatrice *beam splitter*. b) Sont représentés en bleu l'intensité du signal mesurée par la photodiode en sortie de l'interféromètre de Michelson en fonction du temps et en rouge, le signal de commande de la position du réseau généré par la carte de commande.

La carte d'acquisition et le programme Labview écrit pendant cette thèse permettent de synchroniser le signal de commande du laser et l'acquisition du taux de PL. On peut ainsi accumuler le signal sur plusieurs balayages ce qui améliore le rapport signal sur bruit. Ce programme permet aussi d'enregistrer le signal d'une photodiode en sortie de

16. NI USB-6341

CHAPITRE 2. TECHNIQUES D'INVESTIGATION DE L'INTERACTION ENTRE LUMIÈRE ET ATOMES NICHÉS DANS UN SOLIDE

l'interféromètre en fonction de la tension appliquée à l'actuateur du réseau du laser afin de connaître la fréquence relative ainsi que la puissance en fonction de cette tension de commande. Les lasers résonants pourront aussi servir à mesurer l'extinction du faisceau par un dipôle.

2.4 Mesures résolues en temps

Les mesures présentées jusqu'ici sont réalisées dans le régime stationnaire. Notre montage nous permet aussi de réaliser des mesures résolues en temps. Ces mesures permettent d'avoir un accès direct au temps de vie des émetteurs étudiés. On peut aussi déterminer si l'on est en présence d'émetteurs uniques.

2.4.1 Mesures de temps de vie

Un des critères permettant de déterminer si un système à deux niveaux est adéquat pour des expériences d'électrodynamique quantique est le caractère limité par le temps de vie de la largeur de la transition. Nous avons vu comment mesurer cette largeur. Nous avons également mis en place un système permettant de mesurer les temps de vie de nos émetteurs. Ce dispositif sera aussi utile pour mesurer l'influence de la demi-cavité sur le temps de vie.

Temps de vie courts

Nous disposons d'une diode laser pulsée émettant à 520 nm¹⁷. L'impulsion idéalement très courte devant le temps de vie (ici quelques centaines de picosecondes) excite l'émetteur qui va ensuite évoluer librement entre deux impulsions. Un système électronique permet de mesurer le temps entre l'impulsion laser et la détection d'un photon.

Ce système¹⁸ dispose de deux entrées. Une entrée déclenche un chronomètre lorsqu'elle reçoit une impulsion TTL, c'est le *start*, l'autre l'arrête, c'est le *stop*. La sortie du trigger du laser pulsé est branchée sur le *start* et celle de l'APD sur le *stop*. Un logiciel permet de construire l'histogramme des temps mesurés par le chronomètre ce qui donne accès au temps de vie de l'émetteur. La figure 2.9 est un schéma de ce dispositif.

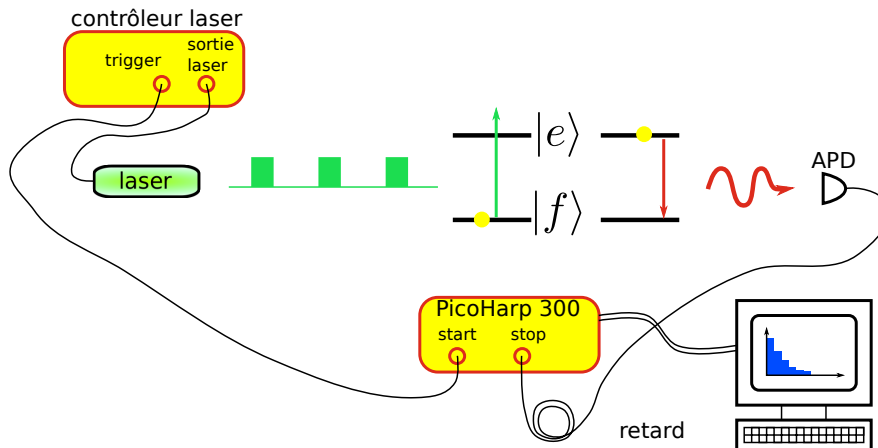


FIGURE 2.9 – Schéma de principe de la mesure de temps de vie.

La largeur de l'impulsion utilisée est de l'ordre de quelques centaines de picosecondes. La fréquence de répétition atteint 40 MHz, ce qui correspond à une période de 25 ns. Entre deux impulsions, un seul photon est utilisé afin de construire l'histogramme. Le câble en

17. LDH-D-C-520

18. PicoHarp 300

amont de l'entrée *stop* est choisi suffisamment long afin de s'assurer que le photon arrive toujours après l'impulsion correspondante.

Il est important de noter que l'histogramme donne en réalité accès à la probabilité qu'aucun photon n'ait été détecté un temps t après l'excitation. Lorsqu'on étudie un centre unique, cette probabilité correspond à la probabilité que le centre coloré soit toujours dans l'état excité un temps t après l'excitation. Dans ce cas, la mesure donne accès sans ambiguïté au temps de vie de l'émetteur. Lorsque l'on étudie un ensemble d'émetteurs, cette probabilité correspond à la probabilité que tous les émetteurs excités par l'impulsion soient encore dans l'état excité un temps t après l'impulsion. Il faut donc faire attention à ce que statistiquement un seul émetteur maximum soit excité par chaque impulsion, c'est-à-dire que le nombre de photons émis par impulsion soit inférieur à 1. Comme l'efficacité quantique de l'APD n'est pas unitaire et que toute la PL n'est pas collectée par le système optique, on peut se permettre d'exciter plus d'un émetteur par impulsion, la condition étant que le produit entre le nombre d'émetteurs excités par impulsion, l'efficacité de collection et l'efficacité quantique de l'APD soit inférieur à un.

Lorsque la largeur temporelle de l'impulsion du laser ainsi que les temps caractéristiques de giges temporelles de l'APD (ou *jitter*) deviennent grands devant le temps de vie à mesurer, il faut déconvoluer l'histogramme construit par la réponse impulsionnelle du système. Cette réponse impulsionnelle correspond à l'histogramme obtenu en envoyant directement le laser pulsé sur l'APD en prenant garde à atténuer le signal afin de détecter en moyenne moins d'un photon par impulsion. Il faut atténuer le laser en utilisant des densités optiques et non le faire depuis le contrôleur du laser. En effet, modifier la puissance en sortie du laser, modifie aussi la forme des impulsions. Le cas pratique décrit dans ce qui suit donne un exemple de ce traitement.

Cas pratique : mesure du temps de vie de centre NV⁰ dans des nanodiamants

Nous avons utilisé cette technique dans le cadre de l'étude des propriétés de photoluminescence de nanodiamants synthétisés par Alexandre Tallaire au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) de Paris 13. Ce travail s'inscrit dans la recherche d'une méthode de croissance de nanodiamants aux propriétés mécaniques et optiques permettant leur utilisation entre autres en biologie et en magnétométrie à l'échelle du nanomètre [12].

Ce type d'échantillons est également prometteur quant à la réalisation de nos expériences. En effet, disposer de nanodiamants contenant un ou une grande quantité d'émetteurs dont la croissance n'a pas détérioré les propriétés optiques nous permet d'étudier le comportement d'un émetteur unique ou d'un ensemble au sein de notre demi-cavité. Le fait d'utiliser des nanodiamants a plusieurs avantages : premièrement, si la taille des nanodiamants est inférieure à la longueur d'onde de l'émission des centres colorés, les photons émis sont bien extraits de la matrice cristalline. Il n'y a pas de réflexion totale interne. De plus, lorsqu'en moyenne un seul centre coloré est présent par nanodiamant, disperser ces derniers sur un substrat permet d'isoler des émetteurs uniques. Enfin, lorsque l'on étudie un ensemble d'émetteurs contenu dans un nanodiamant, la cohérence spatiale du rayonnement de l'ensemble est déterminée par la taille du nanodiamant.

Les mesures ici présentées ont été réalisées dans le cadre de l'article récemment publié "Synthesis of Loose Nanodiamonds Containing Nitrogen-Vacancy Centers for Magnetic and Thermal Sensing" [19]. Les nanodiamants dont il est question sont synthétisés par CVD sans nécessiter de germes. Le gaz utilisé pour la croissance (principalement un mé-

lange $H_2/CH_4/O_2$) contient du diazote (entre 0 et 250 ppm) afin que des atomes d'azote se retrouvent au sein de la maille cristalline des nanodiamants. Ils sont ensuite irradiés par des faisceaux d'ions H^+ et He^+ dans le but de créer des lacunes puis recuits pour faire migrer les lacunes pour que celles-ci s'associent avec des atomes d'azote pour former des centres NV. L'étude du spectre de PL ne permet pas l'observation de centre NV^- tandis que le centre NV^0 semble présent. Le but des mesures de temps de vie était de confirmer la présence de centre NV^0 . Pour ce faire, la PL est collectée sur une bande allant de 550 nm à 650 nm, le centre NV^0 ayant une ZPL situé à 575 nm. La figure 2.10-a) représente en bleu l'histogramme correspondant à la mesure temps de vie et en rouge celui correspondant à la réponse impulsionnelle du système de mesure. On observe que la largeur de cette réponse impulsionnelle n'est pas négligeable devant les temps caractéristiques de la mesure du temps de vie. Une déconvolution s'impose. Il n'est pas possible de directement déconvoluer le signal mesuré par la réponse impulsionnelle du système à cause du bruit dont les mesures sont entachées. La figure 2.10-b) montre le résultat de cette déconvolution en utilisant un filtre de Wiener.

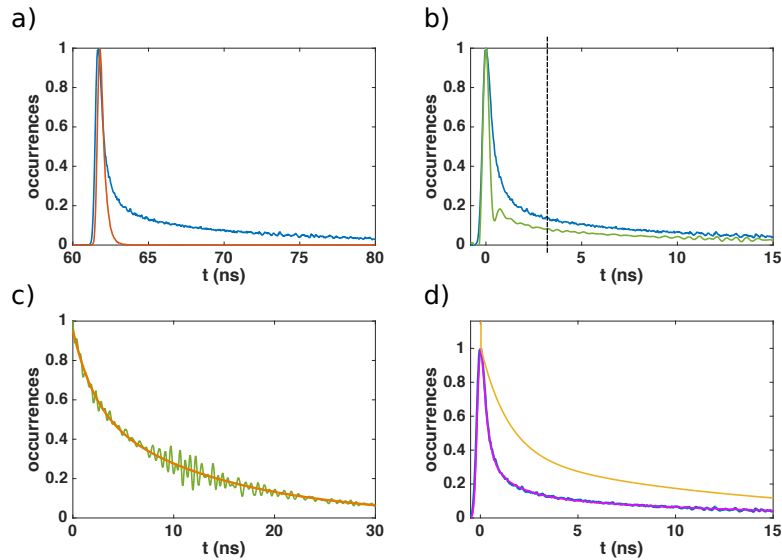


FIGURE 2.10 – a), b) et d) Est représentée en bleu, l'histogramme correspondant à la mesure du temps de vie. a) En rouge, histogramme correspondant à la réponse impulsionnelle du système. c) et d) Est représenté en vert le résultat de la déconvolution de la courbe bleue par la réponse impulsionnelle en utilisant un filtre de Wiener. c) En orange, ajustement de la courbe verte par une double exponentielle à partir de l'instant marqué par la droite en pointillés en b). d) En violet, ajustement par la convolution entre une exponentielle double sommée avec une distribution de Dirac et la réponse impulsionnelle. En jaune, exponentielle double sommée avec une distribution de Dirac résultant de la procédure d'ajustement.

A $t = 0$, un pic fin est présent. Une explication physique de la présence de ce pic est la détection par l'APD de photons du laser pulsé mal filtrés après réflexion sur le substrat. On peut modéliser cet effet par une distribution de Dirac. Elle est ici élargie car le paramètre de bruit du filtre de Wiener n'a pas été optimisé. La figure 2.10-c) représente l'ajustement de la courbe obtenue après cette déconvolution. L'ajustement est réalisé sur la queue de la courbe délimitée par la droite en pointillés de la figure 2.10-b) afin de ne pas prendre en compte le pic fin. Une double exponentielle permet un bon accord avec la

mesure. L'estimation de ces paramètres dépend du bruit utilisé dans le filtre de Wiener ainsi que de l'instant où commence l'ajustement de la courbe résultant de la déconvolution par une double exponentielle. Pour obtenir une meilleure estimation des temps de vie, on réalise un ajustement de l'histogramme mesuré par la convolution d'un modèle déduit de ces observations avec la réponse impulsionnelle. Ce modèle prend en compte la distribution de Dirac correspondant aux photons du laser qui ne sont pas filtrés mise en évidence par la déconvolution précédente et la double exponentielle correspondant à la PL de l'échantillon permettant. Le modèle s'écrit :

$$H(t) = a\delta(t) + be^{-t/\tau_1} + ce^{-t/\tau_2}.$$

Les paramètres de l'ajustement sont a , b , τ_1 et τ_2 . Sur la figure 2.10-d) sont tracées les courbes correspondant à l'histogramme mesuré en bleu et la courbe correspondant à l'ajustement en violet. Les deux courbes se superposent, l'ajustement est donc satisfaisant. La courbe en jaune représente la fonction $H(t)$ résultant de l'ajustement qui, convoluée à la réponse impulsionnelle, correspond à la courbe violette. L'estimation des temps de vie nous donne $\tau_1 = 1.40 \pm 0.03$ ns et $\tau_2 = 12.8 \pm 0.5$ ns. Ce second temps de vie peut être attribué à des centres NV⁰ dans des nanodiamants [15] tandis que le premier peut correspondre à la disparition rapide de la photoluminescence à cause de la présence de défauts de surface [18].

Temps de vie longs

La technique décrite ci-dessus est utile pour mesurer des temps de vie courts mais est très coûteuse en temps lorsque le temps de vie devient grand. Par exemple, le temps de vie du rubis atteint plusieurs millisecondes. Pour le mesurer, on peut directement enregistrer la décroissance temporelle du taux de PL après excitation. Grâce à un programme Labview et à la carte d'acquisition, on génère des impulsions de laser d'excitation vert séparées de plusieurs dizaines de millisecondes. Le taux de PL est enregistré entre deux impulsions après extinction du laser vert en fonction du temps. Pour ce faire, on peut utiliser un laser continu et un modulateur accousto-optique. On peut aussi utiliser la *fast gate* du contrôleur du laser pulsé. Ce laser émet ainsi un train d'impulsion avant l'enregistrement du taux de PL. Le fait que l'excitation soit un train d'impulsions n'a pas d'importance puisque la durée entre deux impulsions est, dans ce cas-là, très courte devant le temps de vie. Contrairement à la méthode précédente basée sur la construction d'un histogramme, il n'est pas nécessaire de prendre des précautions vis-à-vis de la puissance d'excitation si ce n'est de ne pas saturer l'APD lorsqu'un ensemble d'émetteurs est étudié. En effet, cette fois-ci, tous les photons émis après l'excitation sont comptabilisés.

2.4.2 Mesures d'autocorrélation

Le fait de séparer la PL et de la coupler à deux fibres nous permet d'utiliser ce montage comme un interféromètre de Hanbury Brown et Twiss afin de déterminer le caractère unique des photons émis par nos échantillons. Les deux voies de collection peuvent être connectées sur des APD. L'une est connectée à l'entrée *start* et l'autre à l'entrée *stop* du PicoHarp 300 comme le montre le schéma de la figure 2.11. On construit ainsi l'histogramme des temps séparant la détection d'un photon par l'APD 1 et la détection d'un photon par l'APD 2. Le retard induit sur la deuxième voie permet de s'assurer lorsque deux photons sont détectés simultanément sur les deux APD, le signal de l'APD 1 soit détecté avant le signal de l'APD 2 par le PicoHarp 300. Si les photons sont émis un par un, ce qui est caractéristique des émetteurs uniques, la probabilité qu'un photon soit détecté simultanément sur les deux voies est nulle. Deux détecteurs sont nécessaires car le temps mort des APD (22 ns) est plus long que les temps de vie typiques des émetteurs que nous étudions (qqs ns).

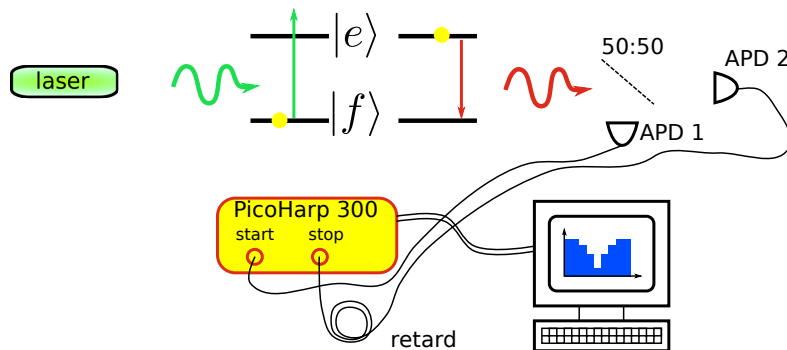


FIGURE 2.11 – Schéma de principe de la mesure d'autocorrélation.

La mesure ainsi réalisée est caractéristique de la fonction d'autocorrélation en intensité définie par la formule :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}. \quad (2.6)$$

$I(t)$ représente l'intensité du signal de PL détecté à l'instant t . Lorsque τ est suffisamment grand, les intensités $I(t)$ et $I(t+\tau)$ ne sont plus corrélées. On a donc

$$g^{(2)}(\tau \rightarrow \pm\infty) = 1.$$

Lorsque la lumière est émise par un émetteur unique, deux photons ne peuvent pas être émis simultanément ce qui conduit au phénomène de dégroupement de photon et à $g^{(2)}(\tau = 0) = 0$. Lorsque l'on est en présence de N émetteurs, $g^{(2)}(\tau = 0) = 1 - 1/N$. En revanche, pour un champ classique, on peut montrer que l'on a nécessairement $g^{(2)}(\tau = 0) > 1$ et que la fonction d'autocorrélation est maximale en zéro [1]. La mesure de cette fonction nous permet donc de déterminer la nature des émetteurs au laboratoire comme le montre la partie suivante.

Cas pratique : émetteurs uniques dans des flocons de hBN

Nous avons étudié la photoluminescence de flocons de nitrure de bore hexagonal (hBN). Ce matériaux est, à l'instar du diamant, un semi-conducteur à grand gap (5.955 eV) [4]. Comme dans le cas du diamants, des défauts cristallins peuvent prendre place au sein de la maille cristalline et se comporter comme des centres colorés émettant dans le domaine visible. Des émetteurs de photons uniques ont été détectés à température ambiante dans des échantillons de hBN monocouche [20] ce qui a conduit à son utilisation pour la réalisation d'expérience de photoniques quantiques [3; 9]. La raie à zéro-phonon de ces émetteurs uniques se situe dans une large bande spectrale allant de 580 à 800 nm [21]. La largeur spectrale de ces émetteurs peut atteindre 50 MHz à température cryogénique [5]. Ces propriétés nous ont poussés à étudier la PL d'échantillons disponibles dans le commerce, des flocons de hBN en solution¹⁹ en vue de les utiliser pour nos expériences. Cette étude nous a permis de réaliser une mesure d'autocorrélation. En effet, comme nous allons le voir, certains flocons contiennent un unique centre coloré.

La figure 2.12 représente une mesure d'autocorrélation réalisée sur ces échantillons à température ambiante. La courbe en rouge est un ajustement par la fonction $f(t) = A - Be^{-k|t|/T}$ où k est la somme du taux de pompage et du taux de désexcitation [1]. Les données sont brutes, le fond n'a pas été soustrait. Pour vérifier l'unicité du centre, on calcule $\frac{A-B}{A} = 0.39 < 0.5$: on est bien en présence d'un centre unique.

Pour le moment, nous n'avons pas essayé d'utiliser ces échantillons pour nos expériences car ces centres colorés présentent une PL qui n'est pas stable au cours du temps. On peut observer de la diffusion spectrale ainsi que du clignotement (*blinking*). Ces deux aspects sont étudiés dans l'article [16].

19. Boron Nitride Pristine Flakes in Solution, Graphene Supermarket

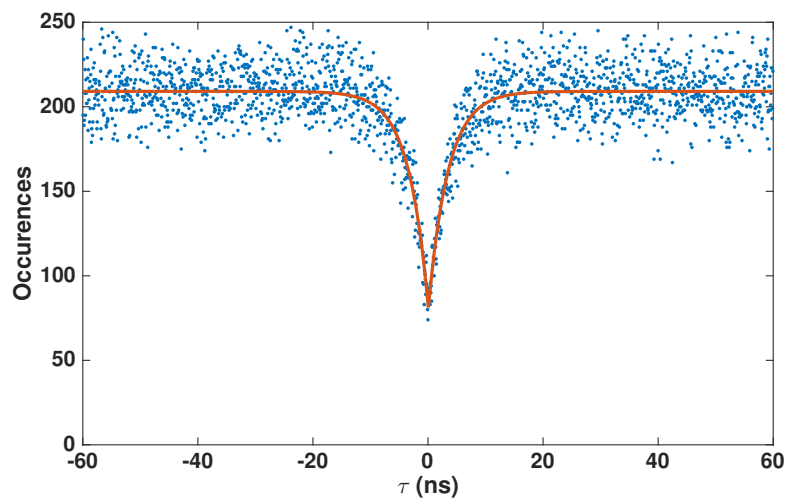


FIGURE 2.12 – En bleu : Histogramme des corrélations. En rouge : ajustement de la mesure d'auto-corrélation.

2.5 Caractérisation d'échantillons : nanodiamants contenant des centres SiV et GeV

Ce montage expérimental nous a permis de caractériser des échantillons afin de déterminer leurs propriétés optiques à température cryogénique. L'étude des nanodiamants synthétisés au LSPM par Mary De Feudis est un bon exemple des possibilités offertes par le dispositif expérimental élaboré au cours de cette thèse. La méthode de synthèse proposée est sensiblement la même que celle des échantillons décrits dans la partie 2.4.1 mais permet de promouvoir la création de centres SiV et GeV au sein des nanodiamants.

Les nanodiamants sont synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD : *Chemical Vapor Deposition*). Le gaz est un mélange de dihydrogène (H_2) et de méthane (CH_4) dans un rapport 94/6. Pour contrôler l'incorporation de centres colorés, de faibles quantités de diazote (N_2) et de dioxygène (O_2) peuvent être ajoutées. Cette synthèse ne requiert pas de germe sur lequel les diamants croitraient. A la fin de la croissance, une poudre est formée sur un support qui peut être nettoyé à l'éthanol. Est ainsi obtenue une suspension dense de nanodiamants monocristallins et polycristallins dont la taille est supérieure à 100 nm. Les sources de silicium et de germanium utilisées pour l'incorporation de centres colorés lors de la synthèse sont des petits cristaux de silicium et de germanium. Ils sont gravés par le plasma et les atomes de silicium et de germanium se retrouvant dans le gaz sont incorporés au cristal.

L'étude menée par Mary De Feudis au LSPM ²⁰ montre que la quantité de silicium et de germanium peut être contrôlée en jouant sur les quantités d'azote et d'oxygène dans le gaz utilisé pour la croissance. Il est montré que l'ajout d'azote augmente la PL des SiV⁻ tandis que celui d'oxygène la diminue. L'azote permet aussi d'augmenter considérablement la PL des centres GeV⁻. Le tableau 2.1 résume les conditions de croissance des trois échantillons présentés ici.

Les techniques de synthèse de nanodiamants contenant des centres GeV⁻ sont assez récentes et sont d'un grand intérêt étant donné les propriétés optiques de ce centre et son utilisation comme interface photonique [2] ou en thermométrie [6] par exemple. Alors que des nanodiamants contenant des centres GeV ont été synthétisés en utilisant une technique HPHT [17], la technique par CVD utilisée ici est nouvelle.

échantillon	synthèse	présence de SiV ⁻	présence de GeV ⁻
MD34	Ge + O ₂ 0.25%	faible	forte
MD36	Ge + N ₂	forte	faible
MD37	Ge + O ₂ + N ₂	aucune	très forte

TABLEAU 2.1 – Tableau récapitulatif des échantillons étudiés.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques de ces échantillons à température cryogénique.

Les diamants sont déposés sur un substrat de quartz. Une carte de PL réalisée à l'aide du microscope confocale à température ambiante montre que les nanodiamants sont bien dispersés sur le substrat bien que des agglomérats subsistent ce qui est confirmé par microscopie électronique à balayage comme on peut le voir sur la figure 2.3.

²⁰. Cette étude est décrite dans l'article récemment soumis : "Large scale fabrication of highly emissive nanodiamonds by chemical vapor deposition with controlled doping by SiV and GeV centers from a solid source."

Nous nous intéressons d'abord aux nanodiamants contenant beaucoup de centres GeV^- . On utilise un objectif dont l'ouverture numérique vaut 0.75²¹. L'objectif utilisé a une distance de travail trop faible pour placer un écran thermique entre l'objectif et l'échantillon. La température à la base du porte-échantillon est alors de 10 K à cause du rayonnement thermique.

Dans un premier temps, nous réalisons une carte de taux de PL afin de trouver les émetteurs. Cette carte est représentée sur la figure 2.13. Nous nous intéressons d'abord à la zone la plus lumineuse afin d'avoir le signal le plus intense possible. La zone en question est entourée en rose sur la carte de taux de PL. Il s'agit très probablement d'un agglomérat. Un spectre large bande est représenté sur la figure 2.13-c). Des pics sont présents sur toute la plage spectrale couverte par la détection allant de 580 à 670 nm. On peut associer les pics entre 600 et 610 nm aux centres GeV^- . La figure 2.13-b) est un spectre enregistré sur cette zone. On observe une forêt de pics correspondant à différents centres GeV^- . Le fait que la PL de ces différents centres est dispersée en longueur d'onde révèle que la contrainte n'est pas homogène au sein des nanocristaux. L'environnement cristallin varie d'un centre à l'autre. Ceux-ci émettent donc à des longueurs d'onde légèrement différentes. C'est un phénomène qui s'observe avec les centres SiV^- comme par exemple dans l'article [7]. Cette dispersion permet d'isoler spectralement des centres GeV^- uniques. En effet, la distance moyenne entre deux pics est plus grande que la largeur de raie ce qui permet de résoudre spectralement les différents centres colorés. On pourrait associer quatre pics à un centre GeV^- . Cependant, il est fort probable que toutes les transitions des centres GeV^- ne soient pas visibles comme c'est le cas pour les centres SiV^- dans certains nanodiamants [13].

Les autres raies correspondent à d'autres émetteurs qui ne sont pas identifiés et pourraient être sujet à des études plus poussées. Les raies situées entre 580 et 600 nm peuvent correspondre au centre L1 [8].

Nous nous sommes ensuite tournés vers un émetteur moins photoluminescent, entouré en rose sur la figure 2.14-a). Les figures 2.15-a) et b) présentent des ajustements de deux pics pouvant correspondre à des centres GeV^- . La courbe utilisée est une lorentzienne. On mesure ainsi une largeur $\Delta\nu = 42 \pm 10$ GHz pour le pic centré en 603.3 nm et $\Delta\nu = 39 \pm 2$ GHz pour le pic centré sur 606.7 nm. On peut comparer ces résultats aux mesures réalisées sur des centres SiV^- uniques dans des nanodiamants par [13]. Les largeurs de plusieurs dizaines de GHz qui sont mesurées sont attribuées à la diffusion spectrale. En réalité, ce que l'on mesure ici est une borne supérieure de la largeur de raie car on est limité par la résolution du spectromètre (environ 0.05 nm c'est-à-dire, à ces longueurs d'onde, 40 GHz). De telles largeurs n'ont à ma connaissance pas été mesurées pour des centres GeV^- dans des nanodiamants, ce qui est très prometteur pour la méthode synthèse.

Le temps d'intégration utilisé pour acquérir ces spectres est relativement court, ici 1 s. Nous avons étudié la stabilité de ces émetteurs en réalisant des traces temporelles. Des spectres sont enregistrés successivement, ici toutes les 0.5 s, ce qui permet d'étudier le comportement des émetteurs au cours du temps. Ceci nous permet de détecter deux phénomènes : la diffusion spectrale sur des temps caractéristiques plus longs que le temps d'intégration et la photostabilité. Par exemple, le pic centré en 603.3 nm est très stable que ce soit au regard de la longueur d'onde d'émission que du taux de PL. En revanche, le pic centré sur 606.7 nm saute plusieurs fois de longueur d'onde mais ne clignote pas. On peut observer d'autres pics apparaître et disparaître comme par exemple celui centré en 609 nm. Pour le moment, on peut conclure que l'on peut trouver dans ces nanodiamants,

21. Olympus LCPlanFLN 50x

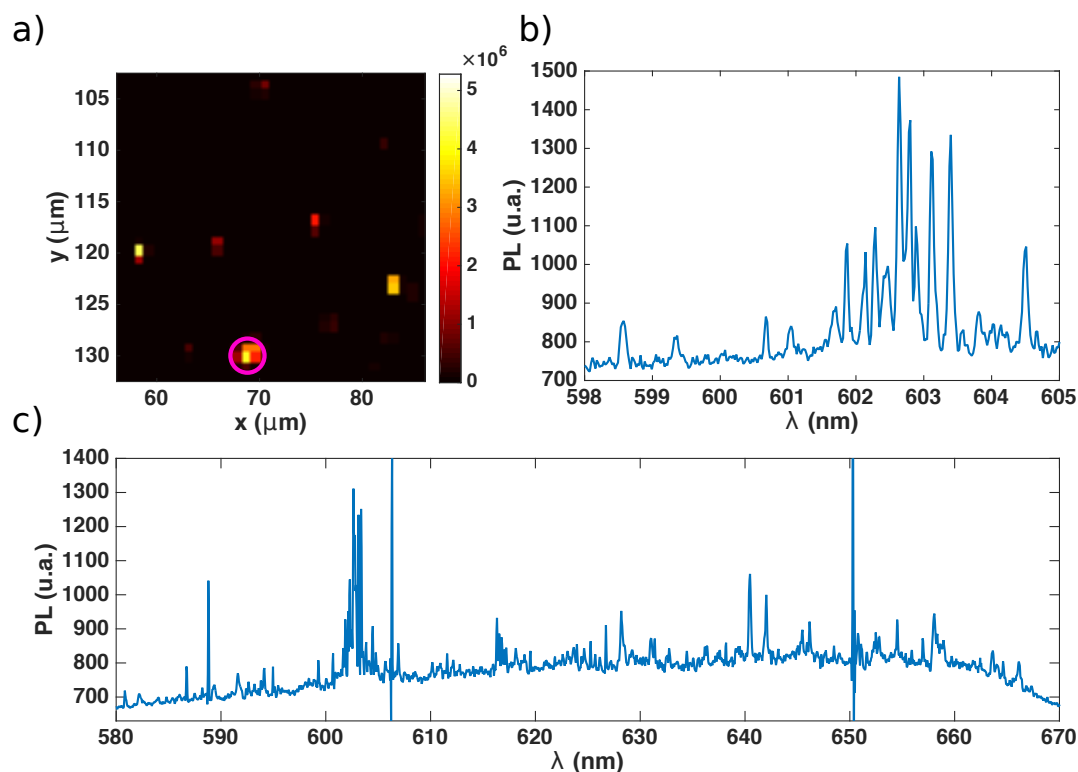


FIGURE 2.13 – a) Carte de PL. b) Spectre de l'émetteur entouré en rose centré sur la ZPL des centres GeV^- . c) Spectre de la PL couvrant toute la plage de longueur d'onde collectée par la fibre. La densité de traits du réseau utilisé est 1800 l/mm.

des centres GeV^- photostables dont la largeur de raie est inférieure à la résolution de notre spectromètre.

Nous pouvons réaliser ces mesures sur d'autres pics. Ceux situés entre 628 nm et 629 nm présentent un comportement particulièrement intéressant. La figure 2.16 est une trace temporelle centrée sur ces pics. On observe que la PL sur ces quatre pics est fortement anti-corrélée dans le sens où il y a toujours un et un seul pic qui soit actif.

Il reste encore du travail pour parvenir à déterminer l'origine de ces pics. Pour le moment, nous nous sommes cantonnés à l'étude de la PL correspondant aux centres GeV^- et SiV^- .

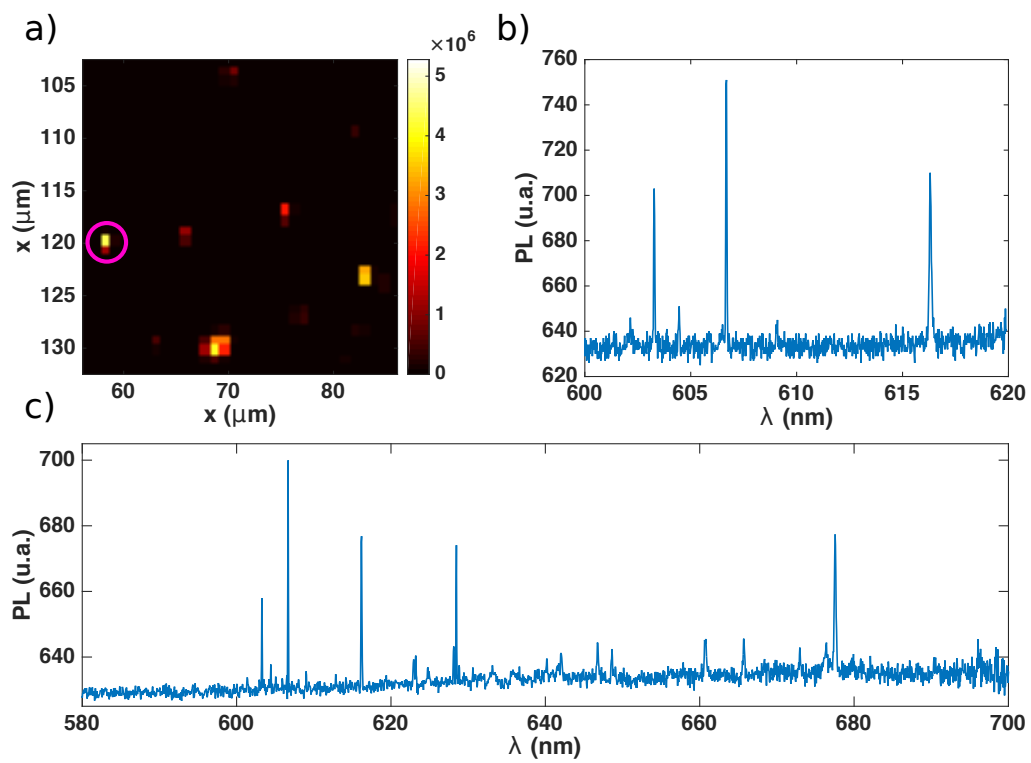


FIGURE 2.14 – a) Carte de PL. b) Spectre de PL de l'émetteur entouré en rose centré sur la ZPL des centres GeV⁻. $t_{exp}=1$ s. c) Spectre de PL du même émetteur couvrant toute la plage de longueurs d'onde collectée par la fibre.

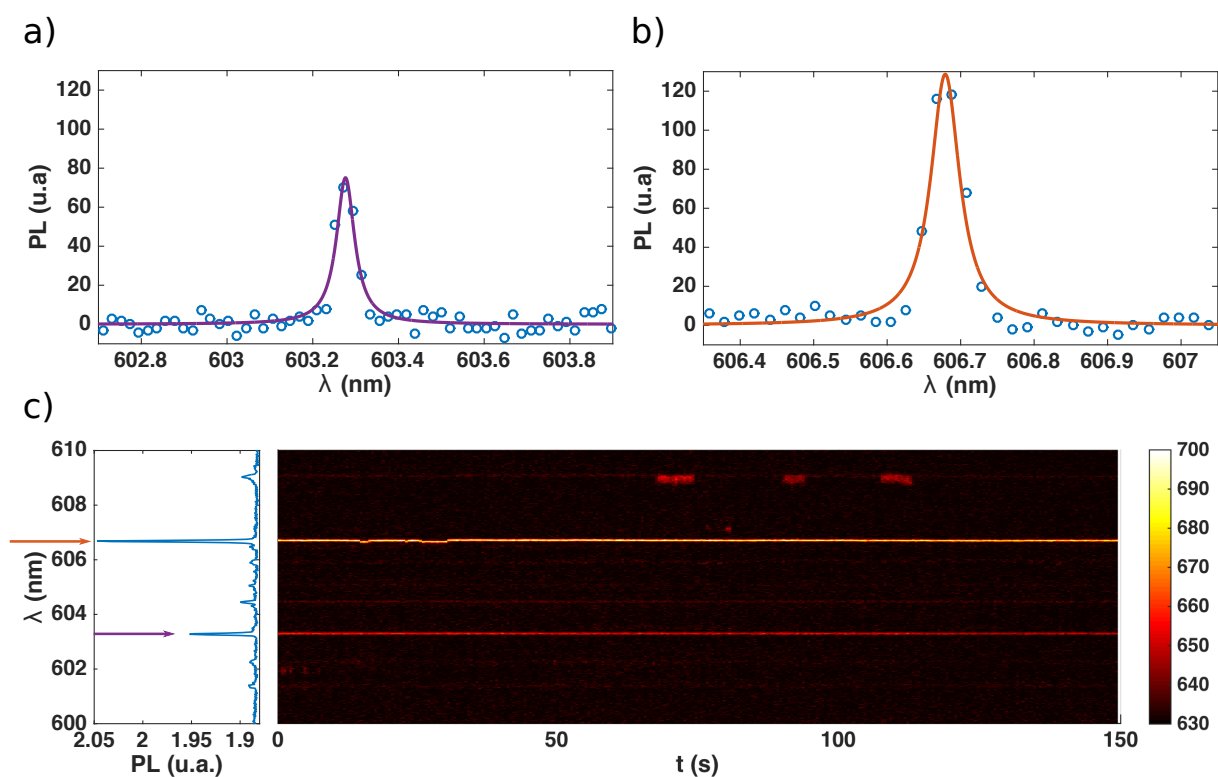


FIGURE 2.15 – Les émetteurs étudiés sont ceux entourés en rose sur la figure 2.14-a). a) Ajustement par une lorentzienne du pic centré sur 603.3 nm. b) Ajustement par une lorentzienne du pic centré sur 606.7 nm. Ces deux spectres correspondent au spectre de la figure 2.14-b) auquel le fond a été soustrait. c) Gauche : Spectre de la PL intégré sur 150 s. Droite : Spectre de PL en fonction du temps.

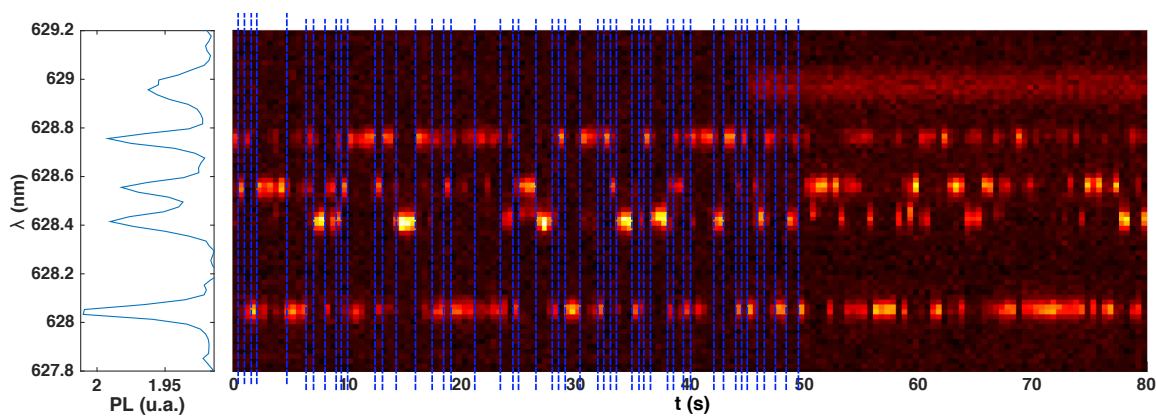


FIGURE 2.16 – Spectre de PL en fonction du temps. L'origine des quatre pics n'est pas identifiée.

Nous ne pouvons pas réaliser de mesure de PLE sur les centres GeV^- car nous ne disposons pas de laser émettant aux longueurs d'onde adéquates. En revanche, nous disposons d'un laser pouvant exciter les centres SiV^- à résonance. C'est pourquoi nous avons remplacé l'échantillon de diamants MD34 par un dépôt de diamants MD36 qui contiennent beaucoup de centres SiV^- . La figure 2.17-a) présente un spectre de PL d'un nanodiamant sous excitation verte. On observe aussi une forêt de pics qui semblent résolus spectralement. Comme pour les centres GeV^- de l'échantillon MD34, on peut attribuer cet élargissement inhomogène à l'inhomogénéité des contraintes. Les centres colorés sont suffisamment peu nombreux et l'élargissement spectral suffisamment grand pour que les pics correspondant à différents émetteurs soient séparés. On peut donc espérer mesurer la largeur de ces pics en réalisant un spectre de PLE.

La longueur d'onde du laser résonant est accordée avec le pic marqué par une flèche rouge. Le laser est envoyé sur l'échantillon par la voie 1 et la PL est collectée sur la voie 2 qui est connectée à une APD. Le taux de PL sur la PSB est enregistré lorsque la longueur d'onde du laser est balayée pour obtenir le spectre de PLE représenté sur la figure 2.17-b).

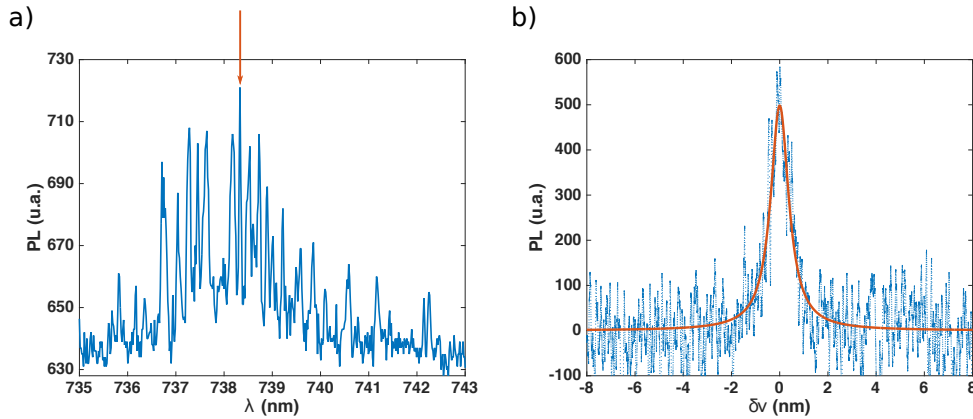


FIGURE 2.17 – a) Spectre de PL sous excitation non-résonante d'un nanodiamant MD36 à température cryogénique. b) Spectre de PLE enregistré sur le pic marqué par une flèche rouge.

L'ajustement par une lorentzienne du pic d'excitation résonante nous donne $\Delta\nu = 963 \pm 20$ MHz. Avoir ainsi une largeur de raie inférieure au GHz est très prometteur. En effet, la diffusion spectrale est très faible lorsqu'elle peut conduire à un élargissement supérieur à plusieurs dizaines de GHz dans d'autres échantillons [13]. On peut penser que cette faible sensibilité à la diffusion spectrale vient du fait que la technique de croissance préserve la symétrie des centres SiV^- . On peut espérer que cela soit aussi le cas des centres GeV^- . Il faudrait aussi mieux refroidir l'échantillon pour espérer s'approcher du record de largeur de raie de centre SiV^- dans un nanodiamant qui est 325 MHz [10]. Ces échantillons sont donc des candidats prometteurs quant aux expériences que nous voulons réaliser. Ils seront étudiés plus en détail par la suite. Ce dispositif expérimental a permis d'étudier divers échantillons et par exemple a permis la caractérisation des propriétés optiques de centres SiV^- dans des pyramides crues sur un diamant massif présentées dans l'article [11]. Les expériences décrites dans les deux chapitres suivant utilisent cette plateforme expérimentale comme base afin de réaliser des mesures plus originales. Dans le prochain chapitre, le transfert d'état de charge du centre SiV^- est étudié à l'aide de séquences d'excitation bicolores. Dans le dernier chapitre, le dispositif expérimental est enrichi d'une demi-cavité afin d'observer le contrôle du temps de vie d'un dipôle.

2.6 Références

- [1] Alexios Beveratos. *Realisation experimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colores individuels dans le diamant; application a la cryptographie quantique*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2002. [75](#)
- [2] Mihir K Bhaskar, Denis D Sukachev, Alp Sipahigil, Ruffin E Evans, Michael J Burek, Christian T Nguyen, Lachlan J Rogers, Petr Siyushev, Mathias H Metsch, Hongkun Park, et al. Quantum nonlinear optics with a germanium-vacancy color center in a nanoscale diamond waveguide. *Physical review letters*, 118(22) :223603, 2017. [77](#)
- [3] Joshua David Caldwell, Igor Aharonovich, Guillaume Cassabois, James H Edgar, Bernard Gil, and DN Basov. Photonics with hexagonal boron nitride. *Nature*, 41578 :019–0124, 2019. [75](#)
- [4] Guillaume Cassabois, Pierre Valvin, and Bernard Gil. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nature Photonics*, 10(4) :262, 2016. [75](#)
- [5] Andreas Dietrich, M Bürk, Elena S Steiger, Lukas Antoniuk, Trong Toan Tran, Minh Nguyen, Igor Aharonovich, Fedor Jelezko, and Alexander Kubanek. Observation of fourier transform limited lines in hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 98(8) :081414, 2018. [75](#)
- [6] Jing-Wei Fan, Ivan Cojocaru, Joe Becker, Ilya V Fedotov, Masfer Hassan A Alkahtani, Abdulrahman Alajlan, Sean Blakley, Mohammadreza Rezaee, Anna Lyamkina, Yuri N Palyanov, et al. Germanium-vacancy color center in diamond as a temperature sensor. *ACS Photonics*, 5(3) :765–770, 2018. [77](#)
- [7] Sergey A Grudinkin, Nikolay A Feoktistov, Mikhail A Baranov, Alexander N Smirnov, Valery Yu Davydov, and Valery G Golubev. Low-strain heteroepitaxial nanodiamonds : fabrication and photoluminescence of silicon-vacancy colour centres. *Nanotechnology*, 27(39) :395606, 2016. [78](#)
- [8] Roger John, Jan Lehnert, Michael Mensing, Daniel Spemann, Sébastien Pezzagna, and Jan Meijer. Bright optical centre in diamond with narrow, highly polarised and nearly phonon-free fluorescence at room temperature. *New Journal of Physics*, 19(5) :053008, 2017. [78](#)
- [9] Sejeong Kim, Johannes E Fröch, Joe Christian, Marcus Straw, James Bishop, Daniel Totonjian, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Milos Toth, and Igor Aharonovich. Photonic crystal cavities from hexagonal boron nitride. *Nature communications*, 9(1) :2623, 2018. [75](#)
- [10] Ke Li, Yu Zhou, A Rasmita, I Aharonovich, and WB Gao. Nonblinking emitters with nearly lifetime-limited linewidths in cvd nanodiamonds. *Physical Review Applied*, 6(2) :024010, 2016. [82](#)
- [11] Lahcene Mehmel, Riadh Issaoui, Alexandre Tallaire, Vianney Mille, Ovidiu Brinza, Louis Nicolas, Gabriel Hétet, and Jocelyn Achard. Self-assembled silica nanoparticles for diamond nano-structuration. *physica status solidi (a)*, 215(22) :1800391, 2018. [82](#)

- [12] Vadym N Mochalin, Olga Shenderova, Dean Ho, and Yury Gogotsi. The properties and applications of nanodiamonds. *Nature nanotechnology*, 7(1) :11, 2012. 71
- [13] Elke Neu, Christian Hepp, Michael Hauschild, Stefan Gsell, Martin Fischer, Hadwig Sternschulte, Doris Steinmüller-Nethl, Matthias Schreck, and Christoph Becher. Low-temperature investigations of single silicon vacancy colour centres in diamond. *New Journal of Physics*, 15(4) :043005, 2013. 78, 82
- [14] Lukas Novotny and Bert Hecht. *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012. 60
- [15] P Reineck, M Capelli, DWM Lau, J Jeske, MR Field, T Ohshima, AD Greentree, and BC Gibson. Bright and photostable nitrogen-vacancy fluorescence from unprocessed detonation nanodiamond. *Nanoscale*, 9(2) :497–502, 2017. 73
- [16] Zav Shotan, Harishankar Jayakumar, Christopher R Considine, Mazena Mackoit, Helmut Fedder, Jörg Wrachtrup, Audrius Alkauskas, Marcus W Doherty, Vinod M Menon, and Carlos A Meriles. Photoinduced modification of single-photon emitters in hexagonal boron nitride. *Acs Photonics*, 3(12) :2490–2496, 2016. 75
- [17] Hamidreza Siampour, Shailesh Kumar, Valery A Davydov, Liudmila F Kulikova, Viatcheslav N Agafonov, and Sergey I Bozhevolnyi. On-chip excitation of single germanium vacancies in nanodiamonds embedded in plasmonic waveguides. *Light : Science & Applications*, 7(1) :61, 2018. 77
- [18] Bradley R Smith, Daniel Gruber, and Taras Plakhotnik. The effects of surface oxidation on luminescence of nano diamonds. *Diamond and related materials*, 19(4) :314–318, 2010. 73
- [19] Alexandre Tallaire, Ovidiu Brinza, Mary De Feudis, Alban Ferrier, Nadia Touati, Laurent Binet, Louis Nicolas, Tom Delord, Gabriel Hetet, Tobias Herzig, et al. Synthesis of loose nanodiamonds containing nitrogen-vacancy centers for magnetic and thermal sensing. *ACS Applied Nano Materials*, 2019. 71
- [20] Toan Trong Tran, Kerem Bray, Michael J Ford, Milos Toth, and Igor Aharonovich. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature nanotechnology*, 11(1) :37, 2016. 75
- [21] Toan Trong Tran, Christopher Elbadawi, Daniel Totonjian, Charlene J Lobo, Gabriele Grosso, Hyowon Moon, Dirk R Englund, Michael J Ford, Igor Aharonovich, and Milos Toth. Robust multicolor single photon emission from point defects in hexagonal boron nitride. *ACS nano*, 10(8) :7331–7338, 2016. 75
- [22] Robert H Webb. Confocal optical microscopy. *Reports on Progress in Physics*, 59(3) :427, 1996. 59

Chapitre 3

Etude des propriétés optiques des centres SiV dans des nano-pyramides par *hole burning*

Au cours de notre recherche pour des échantillons qui conviennent à nos expériences, certains ont particulièrement retenu notre attention : des pyramides en diamants synthétisées par CVD. Elles sont utilisées comme pointe pour microscope à force atomique et disponibles dans le commerce. Au sommet de ces pointes, des centres SiV⁻ sont présents en grande densité. Ces échantillons sont prometteurs en ce qui concerne leur utilisation pour la réalisation de nos expériences : le rayon de courbure de la pointe est d'environ 10 nm ce qui permet a priori une bonne extraction de la PL, condition nécessaire à la réalisation de nos expériences. Dans ce chapitre, est décrite l'étude des propriétés optiques de ces pointes à température cryogénique. Ces mesures ont conduit à l'observation d'un effet de photochromisme que l'on tente d'expliquer. Enfin, est montré dans ce chapitre comment nous avons utilisé cet effet pour mesurer l'élargissement homogène des émetteurs au sein d'un ensemble présentant de l'élargissement inhomogène en utilisant une technique dite de *persistent hole burning*. Ces résultats correspondent aux articles [35] et [36].

Sommaire

3.1	Dispositif expérimental et échantillon	88
3.2	Premières observations expérimentales	89
3.2.1	Photoluminescence sous excitation non-résonante	89
3.2.2	Perte de la photoluminescence sous excitation résonante.	92
3.3	Centres colorés du diamant et transfert de charges	94
3.3.1	Niveau de Fermi dans le diamant	94
3.3.2	Photochromisme	94
	Le centre NV	95
	Le centre P1	96
	Le centre SiV	96
3.4	Dynamique du piégeage dans l'état noir	99
3.4.1	Mesures sous excitation continue	99
3.4.2	Mesures résolues en temps	101
3.4.3	Choix d'une des deux hypothèses, quelle est la charge de l'état noir?	102

CHAPITRE 3. ETUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CENTRES SIV DANS
DES NANO-PYRAMIDES PAR HOLE BURNING

3.5	<i>Persistent hole burning</i> et mesure de la largeur de raie homogène	104
	Modèle	105
	Estimation de la largeur homogène	108
3.6	Perspectives	110
3.7	Références	111

CHAPITRE 3. ETUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CENTRES SiV DANS DES NANO-PYRAMIDES PAR HOLE BURNING

Nous nous sommes intéressés à un échantillon en particulier : les pointes en diamant pour microscope à force atomique (AFM) produites par la société estonienne Artech Carbon. Ce sont des diamants monocristallins de forme pyramidale. Elles mesurent $5\ \mu\text{m}$ de largeur à leur base pour une hauteur de $15\ \mu\text{m}$. Les images de microscopie électronique de la figure 3.1 montrent le caractère nanométrique du sommet de ces pointes : le rayon de courbure est seulement $10\ \text{nm}$. Elles sont synthétisées en combinant CVD et oxydation sélective (cf. Ref [37]) : des diamants nanométriques ($5\ \text{nm}$) sont déposés sur un substrat de silicium pour servir de germes (*seeds* en anglais). Les paramètres de croissance CVD sont choisis afin d'obtenir des pyramides monocristallines qui ont cru à partir de ces germes. Elles sont alors contenues dans un film de diamant polycristallin résultant du dépôt. Un recuit à l'air à $650\ ^\circ\text{C}$ pendant une dizaine d'heures oxyde le film cristallin ce qui permet d'extraire les pyramides.

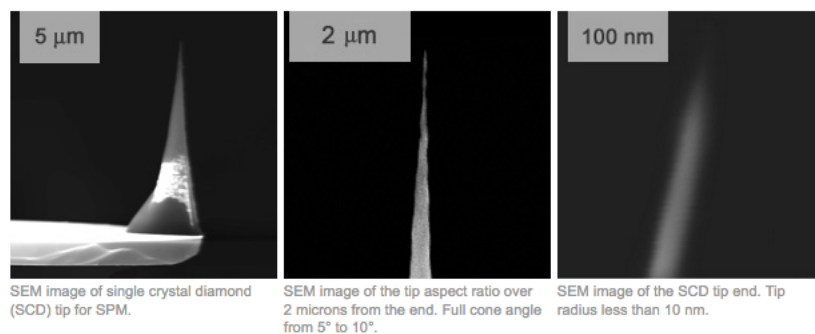


FIGURE 3.1 – Image des pointes AFM en diamant au microscope électronique. Crédits : <http://www.scdprobes.com/>.

Les propriétés optiques de ces pyramides à température ambiante ont été étudiées à Saarbruke par le groupe du professeur E. Neu [33]. Cette étude montre que la densité de centres SiV⁻ au sommet de la pointe est élevée ($\approx 8\ \text{ppm}$). Le fait que les centres SiV se trouvent uniquement au sommet de la pointe s'explique par la procédure de croissance. Au début de la croissance, le plasma grave le substrat de silicium. Des atomes de silicium se retrouvent dans le gaz et sont incorporés au diamant. Ce processus s'arrête très rapidement lorsque le substrat est recouvert d'un film de diamant polycristallin. L'incorporation de centres SiV due à la gravure d'un substrat de silicium a déjà été observée lors de la synthèse de nanodiamants [28]. La présence de centres SiV aux sommets de pointes nanométriques a aussi été observée sur d'autres échantillons synthétisés de façon similaire [30].

Ces pointes nous ont donc semblé prometteuses puisqu'elles nous permettent d'étudier un ensemble de centres SiV⁻ dans une nanostructure, nanostructure conduisant a priori à une absence de réflexion totale interne, ce qui est nécessaire à la réalisation de nos expériences en demi-cavité ainsi qu'à l'observation d'une forte extinction.

A température ambiante, l'élargissement homogène est trop important pour réaliser nos expériences. Nous nous sommes donc intéressés aux propriétés optiques à température cryogénique dans un premier temps sous excitation non-résonante puis sous excitation résonante.

3.1 Dispositif expérimental et échantillon

Nous avons acheté cinq de ces pointes AFM. Elles sont vendues collées à un cantilever. Les portes-échantillons présentés sur la figure 3.2-a) ont été fabriqués spécialement pour ces échantillons. Ils permettent d'étudier les pointes en les positionnant soit perpendiculairement soit parallèlement à l'axe optique. Ils sont aussi conçus pour pouvoir faire des mesures de transmission. Nous disposons aussi de pointes déposées sur le substrat ayant servi à la croissance de silicium fournies par les producteurs. La figure 3.2-b) est une photographie de ces pointes vues au microscope. Ces pointes peuvent être facilement transférées à un substrat de quartz pour pouvoir étudier la lumière transmise par l'échantillon.

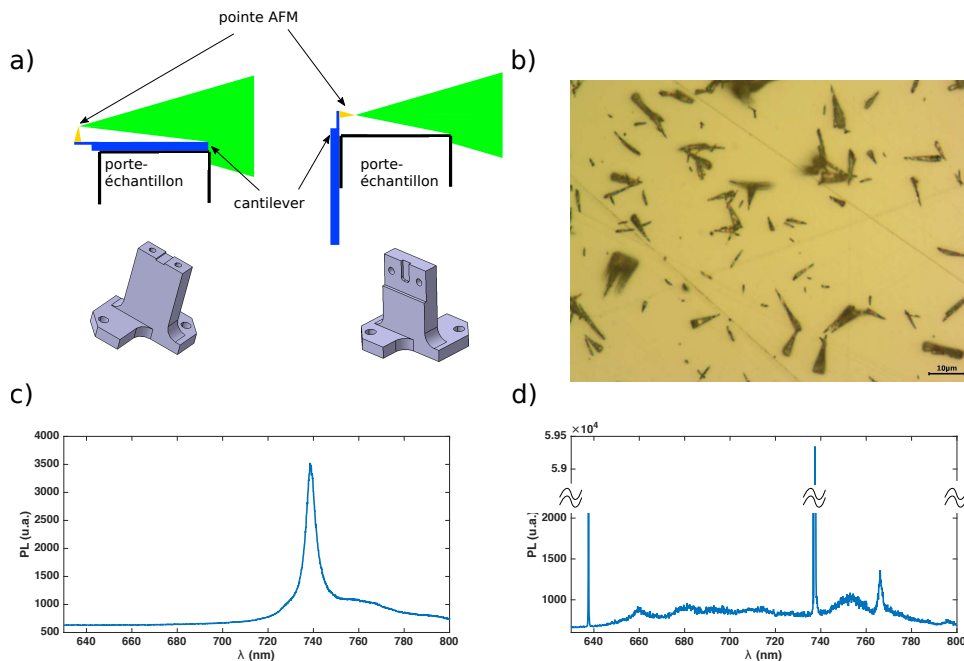


FIGURE 3.2 – a) Schémas représentant différents portes-échantillons permettant d'étudier la pointe. Est représenté en vert, le faisceau du laser d'excitation focalisé sur l'échantillon par l'objectif du microscope confocal. Celui de gauche permet d'étudier la PL émise sur les côtés, celui de droite permet d'étudier la PL émise par la base et par la pointe. b) Image au microscope optique des pointes déposées sur le substrat de silicium. c) Spectre de PL de pointe sur cantilever sans impureté d'azote à température ambiante. d) Spectre de PL d'une pointe sur substrat de silicium à température cryogénique. La ZPL des centres NV⁻ est aussi visible.

3.2 Premières observations expérimentales

3.2.1 Photoluminescence sous excitation non-résonante

Nous avons tout d'abord étudié le spectre de PL en excitant les centres colorés avec un laser non-résonant de longueur d'onde 532 nm. Les premières mesures que nous avons réalisées sont très similaires à celles que l'on trouve dans l'étude [33]. Les pointes déposées sur substrat de silicium présentent les mêmes propriétés optiques : le spectre de photoluminescence met systématiquement en évidence la présence de centres NV⁻ et SiV⁻ (cf Figure 3.2-d)). En revanche, le spectre caractéristique des centres NV⁻ n'est pas observé pour trois des cinq pointes achetées auprès d'Artech Carbon (cf Figure 3.2-c)). Il s'avère que le gaz utilisé pour la croissance de leurs pointes ne contient pas toujours de l'azote. Comme dans l'étude [33], nous observons que les centres SiV⁻ sont situés à l'extrémité de la pointe. La microscopie confocale ne permet pas de les localiser avec une grande précision. En effet, il est montré dans l'étude [8] que la structure de la pyramide agit comme un guide d'onde et que la PL des centres SiV⁻ est principalement dirigée vers la base de la pyramide. On sait cependant que les centres SiV sont localisés au sommet de la pyramide : lors de l'étude à température ambiante des propriétés de spin des centres NV contenus dans ces pyramides réalisées à Saarbrücke [33], une pointe est gravée par gravure ionique (RIE : *Reactive Ion Etching*). Elle perd ainsi 1 micron de hauteur ce qui a pour effet de diminuer considérablement la PL provenant de centres SiV.

Nous avons étudié la PL à différentes températures. La figure 3.3-a) représente trois spectres de PL à différentes températures. Alors qu'à température ambiante (spectre en jaune) un seul pic est visible, quatre pics sont résolus à 6 K (spectre en bleu) correspondant aux quatre transitions optiques possibles du centre SiV⁻ rappelées sur la figure 3.3-b). C'est un premier résultat particulièrement encourageant. En effet, cela signifie que l'élargissement inhomogène est particulièrement faible. Dans le cristal, la contrainte semble homogène, tous les centres SiV⁻ émettent à peu près à la même longueur d'onde. De plus, la symétrie du centre SiV est conservée ce qui préserve son insensibilité aux fluctuations de charges qui le rend peu disposé à la diffusion spectrale. Sur le spectre bleu de la figure 3.3-a), on distingue les pics correspondant aux différents isotopes du silicium [13]. Ces pics sont repérés par une flèche rouge.

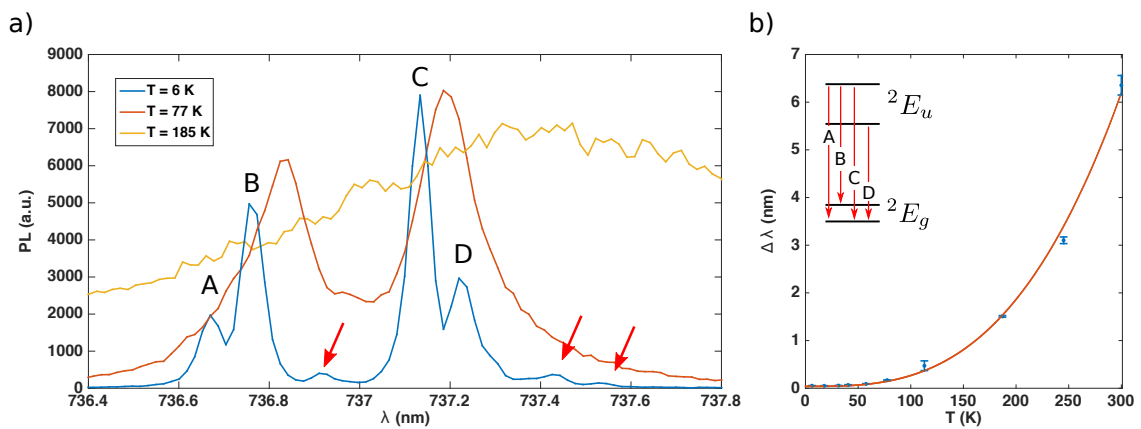


FIGURE 3.3 – a) Spectre de PL des centres SiV⁻ enregistrés à trois températures différentes. Les flèches rouges pointent sur les pics correspondant aux autres isotopes du silicium. b) Evolution de la largeur des raies avec la température. La courbe rouge est un ajustement.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la dépendance de l'élargissement homogène à la température. La figure 3.3-b) représente l'évolution de la largeur du pic de PL correspondant à la transition C en fonction de la température. Les largeurs représentées par des points bleus sont mesurées sur les spectres de PL enregistrés grâce à l'ajustement en T^3 représenté par la courbe rouge montre que l'élargissement est dû au phénomène de diffusion élastique à deux phonons. Cela va dans le sens d'une contrainte raisonnable. Une contrainte plus élevée aurait fait apparaître une dépendance en T^5 car les transitions Raman inélastiques auraient été rendues possibles (cf. [24]).

On observe aussi que la position de la ZPL change avec la température. Cela est dû à une combinaison entre la contraction du diamant à basse température [31] et les interactions entre électrons et phonons [14; 24].

À très basse température < 50 K, la résolution du réseau (1800 l/mm) ne permet plus d'accéder à la largeur des pics. C'est pourquoi nous avons utilisé une cavité Fabry-Pérot dont l'intervalle spectral libre (ISL) est plus grand que l'intervalle spectral séparant les pics A et D du centre SiV⁻. Cette cavité est composée de deux miroirs concaves de rayons de courbure 75 et 150 mm. Un des deux miroirs est monté sur un actuateur piézoélectrique¹ ce qui permet de scanner la longueur de cavité. L'intervalle spectral libre est d'environ 300 GHz et la finesse de 76. On obtient donc une largeur de raie de transmission de 3.8 GHz. La figure 3.4-b) nous montre le taux de PL en fonction de la longueur de cavité. L'axe des abscisses est normalisé en utilisant le spectre obtenu grâce au spectromètre qui nous permet de connaître la distance en fréquence entre les pics B et C.

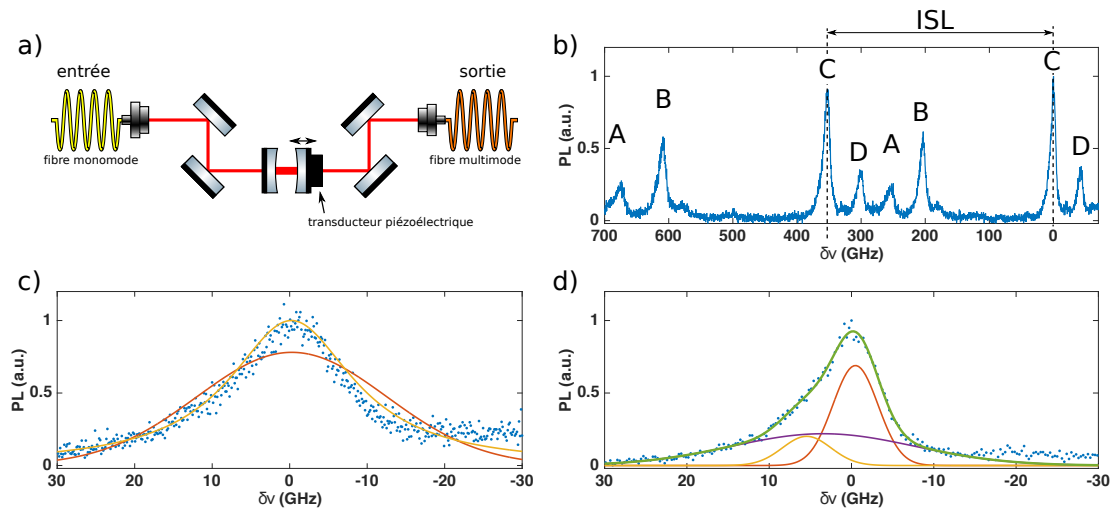


FIGURE 3.4 – a) Schéma de la cavité Fabry-Pérot. b) c) et d) Spectres de PL enregistrés grâce à la cavité : le taux de PL en sortie de la cavité est enregistré en fonction du temps alors que le transducteur est contrôlé avec une tension périodique en dent de scie. b) La longueur de la cavité est balayée sur deux ISL. Les pointes sont déposées sur un substrat de silicium. c) Spectre centré sur le pic C d'une pointe sur cantilever. La courbe rouge est un ajustement gaussien, la courbe jaune, lorentzien. d) Spectre centré sur le pic C d'une pointe déposée sur silicium. La courbe obtenue est ajustée par une somme (en vert) de trois gaussiennes (en rouge, jaune et violet)

Nous avons dans un premier temps mesuré la largeur du pic C pour des pointes montées sur cantilever. L'ajustement qui convient le mieux semble être une lorentzienne et nous

1. Jena Piezosystem

permet de mesurer un élargissement de 15 GHz. Cet ajustement est représenté sur la figure 3.4-c). Cependant, la nature lorentzienne de la raie laisse penser qu'il s'agit d'élargissement homogène dû à la température. Nous avons donc préféré utiliser par la suite les pointes déposées sur le substrat de silicium, ce qui permet un meilleur contact thermique entre le diamant et le doigt froid : les pics sont alors plus fins et le profil n'est plus symétrique. La figure 3.4-d) représente le taux de PL en sortie de la cavité lorsque la pointe est déposée sur le substrat : on peut réaliser un ajustement par la somme de trois gaussiennes (en jaune, vert et violet sur la figure). L'asymétrie du pic peut s'expliquer par la présence d'un gradient de contraintes et d'un gradient de concentration. En effet, la position des pics de résonance est modifiée par la contrainte comme on l'a expliqué au chapitre précédent [31]. La largeur mesurée est alors de 8 GHz. C'est moins que dans les nanodiamants de [19] (CVD+RIE) pour lesquels la largeur inhomogène des ensembles de SiV⁻ est de 45 GHz. C'est aussi moins que l'élargissement dû à la diffusion spectrale observé sur les nanodiamants de l'étude [34] sur des centres uniques dans des nanodiamants qui est supérieur à 25 GHz. Elle est du même ordre de grandeur que l'élargissement homogène (9 - 15 GHz) observé pour des ensembles dans du diamant massif aussi étudiés au cours de la même étude [34]. Les résultats ci-dessus sont présentés dans notre premier article traitant des propriétés optiques de ces pointes [35]. Ces résultats bien que prometteurs sont limités dans le cadre de la réalisation des expériences décrites au premier chapitre. L'élargissement inhomogène mesuré ici est beaucoup trop grand pour que la longueur de cohérence temporelle soit suffisante pour que le rayonnement de l'ensemble d'émetteurs interfère au sein de la demi-cavité. Nous verrons dans le prochain chapitre comment on peut s'affranchir de ce problème. Il faut en revanche que l'élargissement homogène des émetteurs de l'ensemble soit suffisamment faible pour que la longueur de cohérence des émetteurs pris individuellement soit plus grande que la demi-cavité. Dans ce qui suit, nous verrons comment une propriété inattendue de ces échantillons nous a permis d'accéder à cette grandeur.

3.2.2 Perte de la photoluminescence sous excitation résonante.

Pour aller plus loin dans l'étude de cet échantillon, nous avons voulu étudier son comportement sous excitation résonante. Nous avons enregistré le spectre sous excitation verte et nous avons accordé le laser résonant sur la transition C. La photoluminescence est alors collectée sur la PSB. Pour filtrer le laser résonant, un filtre Thorlabs FELH0750 est utilisé. Pour couper l'excitation verte et l'excitation résonante, des obturateurs mécaniques sont placés sur les chemins des lasers. La figure 3.5-b) représente le taux de PL d'une pointe montée sur cantilever collectée sur la PSB lorsque la fréquence du laser résonant est modulée autour de la fréquence de résonance du pic C. Lors de cette acquisition, le laser vert est éteint. Sur la figure 3.5-a) est tracée la tension appliquée au transducteur piézoélectrique contrôlant la position du réseau du laser. Les pics fins correspondent au retour rapide à la position initiale du réseau. Le signal de PLE est stable dans le temps.

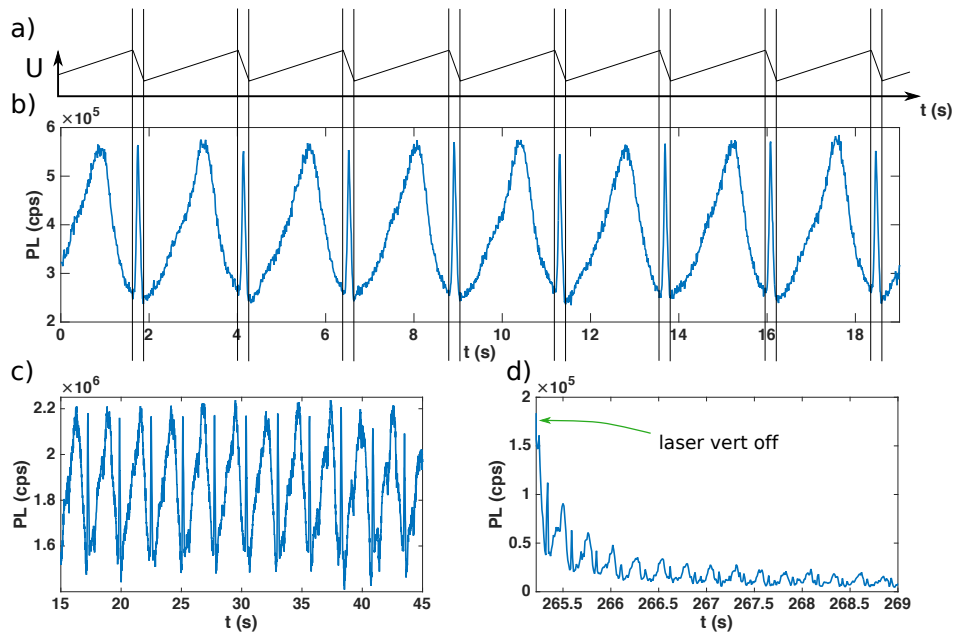


FIGURE 3.5 – a) Signal de commande du transducteur piézoélectrique permettant de faire varier la fréquence du laser. b) : PL collectée sur la PSB en fonction du temps lorsque l'on scanne la fréquence du laser résonant enregistré pour une pointe sur cantilever pour laquelle aucun signal de NV n'a été détecté. $P_{res} = 360$ nW. ON = 0.77 .c) : PL collectée sur la PSB en fonction du temps lorsque l'on scanne la fréquence du laser résonant enregistré pour une pointe déposée sur un substrat de quartz pour laquelle un signal de NV a été détecté avec le laser vert allumé. $P_{res} = 250$ nW. d) Signal de PLE sur le même échantillon lorsque l'on coupe le laser vert. ON = 0.70

Nous avons ensuite changé d'échantillon pour des pointes déposées sur un substrat de quartz ce qui permet un meilleur contact thermique en vue d'observer les raies les plus fines possibles. La figure 3.5-c) représente le taux de PL sur la PSB lorsque la fréquence du laser résonant est modulée comme pour le premier échantillon. Cette fois-ci, pour observer le pic correspondant à la transition C, le laser vert doit être également allumé. En effet, la figure 3.5-c) montre ce qu'il se passe lorsque l'excitation verte est coupée : la PL décroît rapidement jusqu'à disparaître. Le signal de PLE est retrouvé lorsque le laser vert est rallumé. La différence entre ces deux échantillons est la présence ou l'absence d'impureté d'azote. Le premier n'en contient pas, le spectre caractéristique du centre NV⁻ n'est pas

observable sur le spectre de la figure 3.2-c). En revanche, le second en contient comme le prouve le pic à 637 nm visible sur le spectre de la figure 3.2-d) correspondant à la ZPL du centre NV⁻. Par la suite, nous nous intéressons exclusivement à ces pointes qui contiennent également des impuretés d'azote afin d'étudier plus en détail cet effet de perte de PL sous excitation résonante.

Pour mettre en évidence cette perte de PL lorsque le laser résonant excite seul le système, nous avons réalisé des mesures utilisant deux lasers dont les fréquences sont fixées. Sur la figure 3.6, le taux de PL sur la PSB est tracé en fonction du temps alors que les lasers vert et résonant sont successivement éteints et rallumés grâce aux obturateurs. Cette séquence est également représentée sur la figure 3.6. On n'observe aucune augmentation du taux de PL lorsque que le laser résonant est allumé seul. En revanche, le taux de PL est bien augmenté par le laser résonant lorsque le laser vert excite également les centres SiV. Cela veut dire qu'une partie de la PL est bien la conséquence de l'excitation résonante lorsque les deux lasers sont allumés. En revanche, aucun signal n'est observé lorsque le laser résonant excite seul le système.

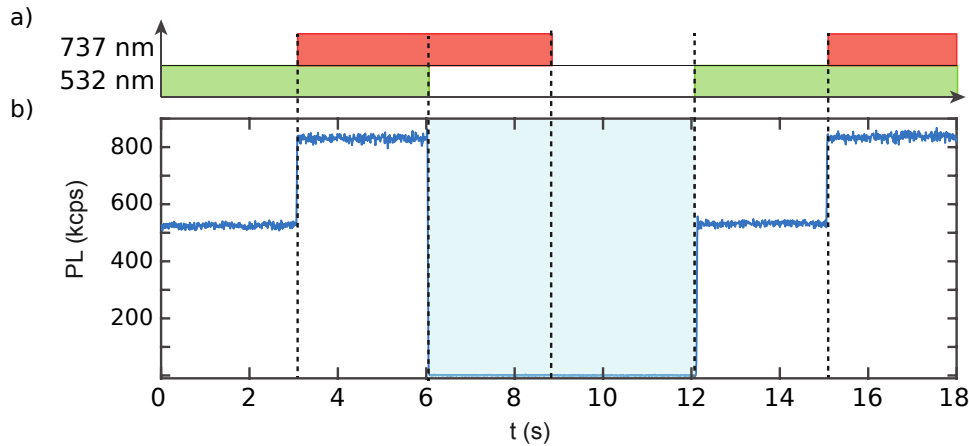


FIGURE 3.6 – a) Séquence d'excitation : les lasers vert et résonant sont successivement allumés et éteints b) Taux de PL enregistré sur la PSB en fonction du temps.

On peut ainsi associer au centre SiV deux états : un état brillant qui est actif lorsque le laser vert est allumé et un état noir dans lequel les centres sont piégés lorsqu'ils sont excités à résonance. Les observations expérimentales détaillées dans la partie 3.4 nous orientent vers l'hypothèse que ces deux états sont deux états de charge différents du centre SiV. L'état brillant est le centre chargé négativement, SiV⁻. L'état noir est soit le centre neutre, SiV⁰, soit le centre deux fois chargé négativement, SiV²⁻.

Cet effet de piégeage dans un état noir est utilisé, par exemple, dans l'étude [15] pour isoler un émetteur unique au sein d'une structure photonique. En général, plusieurs centres SiV⁻ séparables spectralement sont présents. Ils sont successivement transférés dans l'état noir en les excitant à résonance pour n'en garder qu'un seul dans l'état brillant.

Dans la partie suivante, les différents mécanismes de transfert de charges entre centres colorés du diamant sont expliqués.

3.3 Centres colorés du diamant et transfert de charges

Les centres colorés dans le diamant existent sous différents états de charge qui n'ont pas les mêmes propriétés optiques ni les mêmes propriétés de spin. En général, on veut stabiliser un état de charge : un changement d'état de charge non contrôlé est responsable du phénomène de clignotement ou *blinking* ce qui empêche, par exemple, de manipuler le spin sur des durées suffisamment longues. La synthèse doit permettre de favoriser l'état de charge recherché.

C'est pourquoi le contrôle de l'état de charge lors de la synthèse du diamant ainsi que son contrôle sous excitation optique sont très étudiés en particulier en ce qui concerne le centre NV. Le contrôle optique de l'état de charge peut être utilisé comme on le verra par la suite, en microscopie super résolue (cf. [7; 20; 21]).

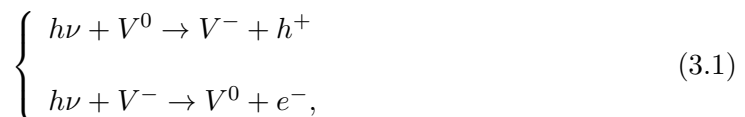
3.3.1 Niveau de Fermi dans le diamant

L'état de charge d'un centre coloré dépend du niveau de Fermi du diamant dans lequel il se trouve [9]. Celui-ci est fixé par les impuretés présentes. Par exemple, pour que le centre NV⁻ soit stable, la présence de donneurs d'électrons est requise. Les impuretés d'azote qui ne sont pas associées à des lacunes et prenant la place d'un atome de carbone dans la maille cristalline (centres P1 ou N_S), jouent le rôle de donneur d'électrons et permettent de stabiliser le centre NV⁻ ainsi que le centre SiV⁻ [50]. De même, le centre SiV⁰ est étudié dans des diamants dopés bore qui est au contraire de l'azote, un accepteur d'électrons [41].

Cependant, dans un même diamant, deux états de charge de la même impureté peuvent être stables thermodynamiquement même si les énergies des orbitales correspondantes sont différentes au sein du gap. De ce fait, la description en termes de niveau de Fermi peut s'avérer incomplète. Une représentation appropriée est de considérer le nombre de charges disponibles au sein du gap que les impuretés peuvent s'échanger lorsque l'énergie nécessaire leur est apportée. Augmenter le niveau de Fermi revient à augmenter le nombre d'électrons que les impuretés peuvent s'échanger.

3.3.2 Photochromisme

Pour induire l'échange de charges entre les impuretés du diamant, et le basculement d'un état de charge d'un centre coloré à l'autre, l'énergie peut être apportée sous forme lumineuse. On parle alors de photochromisme. Ce phénomène est défini comme une transformation réversible, induite par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique, d'une espèce chimique entre deux formes qui ont des spectres d'absorption différents. Dans le diamant, les différentes formes sont des états de charge différents du même défaut cristallin. En général, le changement d'état de charge induit par la lumière se fait par le biais de la promotion d'un électron e^- dans la bande de conduction ou d'un trou h^+ dans la bande de valence qui va diffuser et se faire capturer par une autre impureté. Ce mécanisme a été mis en évidence dans le diamants pour les lacunes V (*vacancies*) en 1977 [10]. Les réactions proposées pour décrire le mécanisme s'écrivent :



où $h\nu$ est l'énergie apportée au système par un photon incident, ν étant la fréquence du photon et h la constante de Planck. V^0 correspond à une lacune dont la charge est neutre et V^- , à une lacune chargée négativement.

Dans les parties suivantes, sont expliqués les mécanismes de photochromisme concernant les défauts en jeu dans nos observations et nous verrons qu'ils sont similaires à ceux présentés ci-dessus.

Le centre NV

La photostabilité du centre NV a été très étudiée depuis les années 2000 [3; 17; 23; 44]. Pour photoioniser un centre NV^- , un ou deux photons sont nécessaires selon leur énergie. La figure 3.7 représente le schéma de niveaux du centre NV^- . Lorsque l'énergie du photon est supérieure à 2.6 eV (477 nm [3]), un électron du niveau fondamental du centre coloré peut être directement promu dans la bande de conduction. Le centre NV^- est ainsi converti en centre NV^0 . L'électron se trouvant dans la bande de conduction diffuse jusqu'à ce qu'il soit capturé par une impureté. Si l'énergie des photons incidents est comprise entre 1.9 (640 nm) et 2.6 eV, deux photons sont nécessaires : un premier fait passer l'électron de l'état fondamental à l'état excité du centre NV^- . Un second promeut l'électron dans l'état excité à la bande de conduction. Il est intéressant de noter que sous excitation résonante, le centre NV^- est naturellement converti en centre NV^0 du fait que l'énergie séparant l'état excité et la bande de conduction est plus faible que l'énergie correspondant à la transition électronique du centre NV^- . Ce phénomène a donc toujours lieu lorsqu'on excite optiquement le centre NV^- .

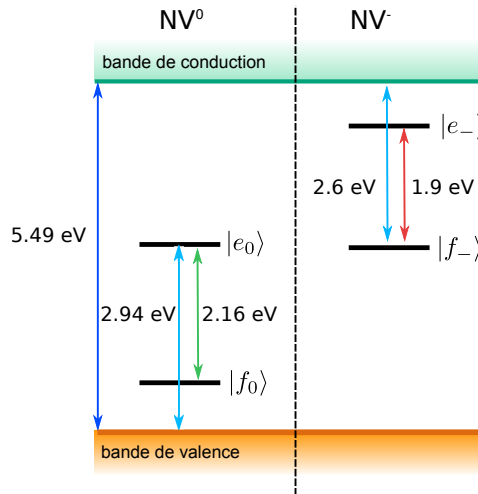


FIGURE 3.7 – Schémas de niveaux permettant de comprendre les mécanismes de photochromisme du centre NV^0 et NV^- .

Le centre NV^0 également représenté sur le schéma de niveaux sur la figure 3.7, peut lui aussi être converti en centre NV^- par un processus à un ou deux photons suivant leur énergie. Un photon d'énergie supérieure à 2.94 eV (422 nm) peut transférer un électron de la bande de valence directement dans l'orbitale électronique correspondant à l'état excité du centre NV^0 , le convertissant ainsi en centre NV^- . De plus, si l'énergie des photons incidents est comprise entre 2.16 eV (575 nm) et 2.94 eV, deux photons sont nécessaires : le premier fait passer l'électron de l'état fondamental à l'état excité du centre NV^0 puis le

second promeut un l'électron de la bande de valence à l'orbitale électronique correspondant à l'état fondamental du NV^0 . Ce dernier est ainsi transféré dans l'état de charge NV^- . De même, ce phénomène a toujours lieu lorsque l'on excite optiquement le centre NV^0 car l'énergie séparant l'orbitale électronique de l'état fondamental du centre NV^0 de la bande de valence est plus faible que celle de la transition électronique de ce centre coloré.

Ainsi, il est important de noter que sous excitation optique, la conversion $NV^- \rightarrow NV^0$ a toujours lieu. On peut trouver une longueur d'onde qui permet de maximiser le nombre de centres NV chargés négativement [4].

Lorsque le centre NV est proche de la surface, les deux mécanismes peuvent avoir lieu suite à l'absorption d'un seul photon d'énergie inférieure à 2.6 eV car des pièges de charges peuvent être présents à la surface. [11; 27].

D'autres impuretés sont en général présentent pour capturer les électrons et les trous résultant de ces mécanismes de photoionisation. Lorsque le diamant n'a pas subit de traitement particulier, toutes les impuretés d'azote présentent au sein du cristal ne sont pas associées à une lacune pour former un centre NV. Le défaut cristallin correspondant est le centre P1.

Le centre P1

Le centre P1 a été observé en 1959 par résonance paramagnétique électronique [45]. Il s'agit d'un atome d'azote prenant la place d'un atome de carbone dans la maille cristalline du diamant et s'appelle ainsi du fait de ses propriétés paramagnétiques. Il est aussi noté N_s pour *substitutional nitrogen*.

Deux états de charge sont stables, l'état neutre et l'état chargé positivement (resp $P1^0$ et $P1^+$). Optiquement, un photon d'énergie supérieure à 2.2 eV (564 nm) est nécessaire pour photoioniser le centre $P1^0$. Le centre $P1^+$ peut capturer des électrons se trouvant dans la bande de conduction pour former le centre $P1^0$ [26; 38]. Le centre $P1^0$ peut quant à lui capturer un trou de la bande de conduction pour former un centre $P1^+$ [38]. Il a été montré que le centre $P1^0$ peut aussi capturer un électron de la bande de conduction pour former un centre $P1^-$ qui lui n'est pas stable [48].

Le centre SiV

Contrairement au centre NV, les avis divergent quant à la position de l'énergie des orbitales électroniques du centre SiV^- au sein du gap.

D'après une étude expérimentale [12], l'état fondamental du centre SiV^- est situé à environ 1.9 eV (650 nm) de la bande de conduction. Ainsi, suivant cette étude, le centre SiV^- peut être ionisé et converti en centre SiV^0 par un photon incident d'une énergie supérieure à 1.9 eV ou par deux photons d'énergie supérieure à 1.675 eV (740 nm). Pour que le centre SiV^0 soit stable, il faut que l'électron promu dans la bande de conduction soit capturé par une autre impureté. Le centre $P1^+$ peut jouer ce rôle. En effet, une fois l'électron capturé par ce défaut, le laser résonant ne fournit pas assez d'énergie pour ioniser le centre $P1^0$. Pour ce faire, il faut utiliser le laser vert. Ce mécanisme qui met en jeu l'échange d'électrons via la bande de conduction est schématisé Fig. 3.8.

En revanche, les calculs *ab initio* situent l'énergie du niveau fondamental du centre SiV^- à 0.8 eV au dessus de la bande de valence [18; 47]. Cette fois-ci, la conversion d'état de charge se fait par échange de trous. Un photon d'énergie supérieure à 2.475 eV (500 nm) peut directement faire passer un électron de la bande de valence à l'état excité du

CHAPITRE 3. ETUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CENTRES SIV DANS DES NANO-PYRAMIDES PAR HOLE BURNING

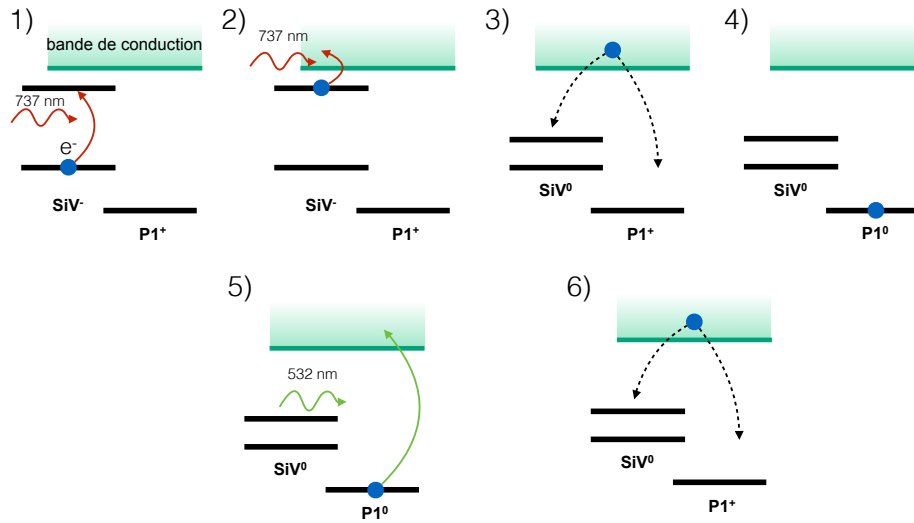


FIGURE 3.8 – Mécanisme de piégeage possible en positionnant l'énergie des orbitales électroniques du centre SiV⁻ proche de la bande de conduction : 1) un premier photon excite le centre SiV⁻. 2) Un second photon ionise le centre SiV⁻ qui est ainsi converti en centre SiV⁰. 3) L'électron ainsi promu dans la bande de conduction diffuse. Il peut alors être capturé par le centre SiV⁰ et on retourne alors à l'étape 1). Il peut aussi être capturé par d'autres impuretés lorsqu'elles sont présentes en particulier par un centre P1⁺. 4) L'électron est alors piégé par ce défaut car l'énergie d'un photon résonant ne permet pas d'ioniser le centre P1. 5) Un photon vert permet de photoioniser le centre P1⁰. 6) L'électron ainsi promu dans la bande de conduction peut être capturé par un centre SiV⁰ ce qui le converti en centre SiV⁻. Ce mécanisme de transfert de charges a lieu grâce à un échange d'électron via la bande de conduction.

centre SiV⁻ y laissant un trou et le centre SiV dans son état doublement chargé SiV²⁻. Deux photons d'énergie supérieure à 1.675 eV (740 nm) peuvent aussi conduire à cette conversion, un premier transfère un électron de l'orbitale de l'état fondamentale à celle de l'état excité et le second transfère un électron de la bande de valence à l'orbitale de l'état fondamentale alors libérée. Comme précédemment, pour que le nouvel état de charge soit stable, il faut que le trou soit capturé par une autre impureté. La figure Fig. 3.9 résume ce second mécanisme possible qui repose sur l'échange de trous via la bande de valence.

Il est important de noter que l'on a besoin d'autres impuretés que le silicium pour pouvoir capturer les charges et ainsi stabiliser l'état noir du centre SiV.

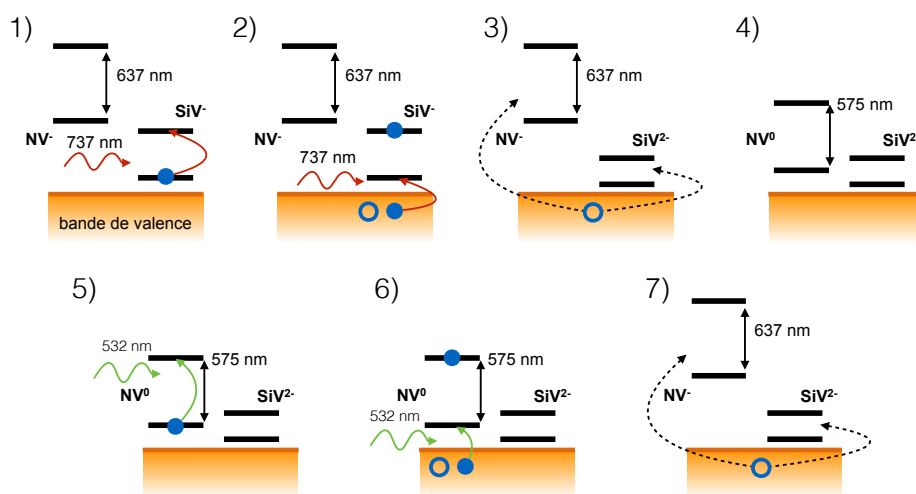


FIGURE 3.9 – Mécanisme de piégeage possible en positionnant l'énergie des orbitales électroniques du centre SiV^- proche de la bande de valence : 1) un premier photon excite le centre SiV^- . 2) Un second photon promeut un électron de la bande de valence à l'orbitale de l'état fondamentale du centre SiV^- le convertissant ainsi en centre SiV^{2-} et laissant un trou dans la bande de valence. 3) Ce trou peut diffuser et être capturé par le centre SiV^{2-} : on retourne alors à l'étape 1). Il peut aussi être capturé par d'autres impuretés lorsqu'elles sont présentes en particulier par un centre NV^- qui devient un centre NV^0 . 4) L'électron est alors piégé par ce défaut car l'énergie d'un photon résonant ne permet pas d'exciter ce défaut. 5) Un photon vert permet d'exciter le centre NV^0 . 6) Un second photon vert promeut un électron de la bande de valence à l'orbitale de l'état fondamentale du centre NV^0 qui devient chargé négativement. 7) Le trou ainsi créé dans la bande de valence peut être capturé par un centre SiV^{2-} ce qui le convertit en centre SiV^- . Ce mécanisme de transfert de charges a lieu grâce à un échange de trou via la bande de valence.

3.4 Dynamique du piégeage dans l'état noir

Nous avons étudié plus en profondeur la dynamique du photochromisme afin de vérifier si nos observations sont conformes aux explications données ci-dessus et de pouvoir déterminer l'état de charge de l'état noir. Dans cette partie, sont d'abord présentées les mesures réalisées sous excitation continue. Le système est alors étudié dans le régime stationnaire. Ensuite, nous nous intéressons au régime transitoire : la PL est étudiée en fonction du temps.

3.4.1 Mesures sous excitation continue

Le transfert entre état brillant et état noir peut être observé sous excitation continue. On rappelle que la PL est collectée sur la PSB. L'expérience est réalisée à température cryogénique et utilise l'objectif d'ouverture numérique 0.25. Nous avons étudié le rôle du laser vert sur la photoluminescence des centres SiV en réalisant des mesures à deux couleurs d'excitation. La figure 3.10-a) schématise le comportement de notre système : tandis que les centres SiV sont transférés dans l'état noir par le laser résonant, le laser vert repeuple l'état brillant. Sous excitation continue, ces deux mécanismes sont donc en compétition. La figure 3.10-b) représente une courbe de saturation classique. L'ajustement linéaire nous montre que les puissances d'excitation hors résonance utilisées dans cette étude sont loin de saturer le système. Dans ce qui suit, sont notées P_{res} et P_{vert} les puissances du laser résonant et du laser vert.

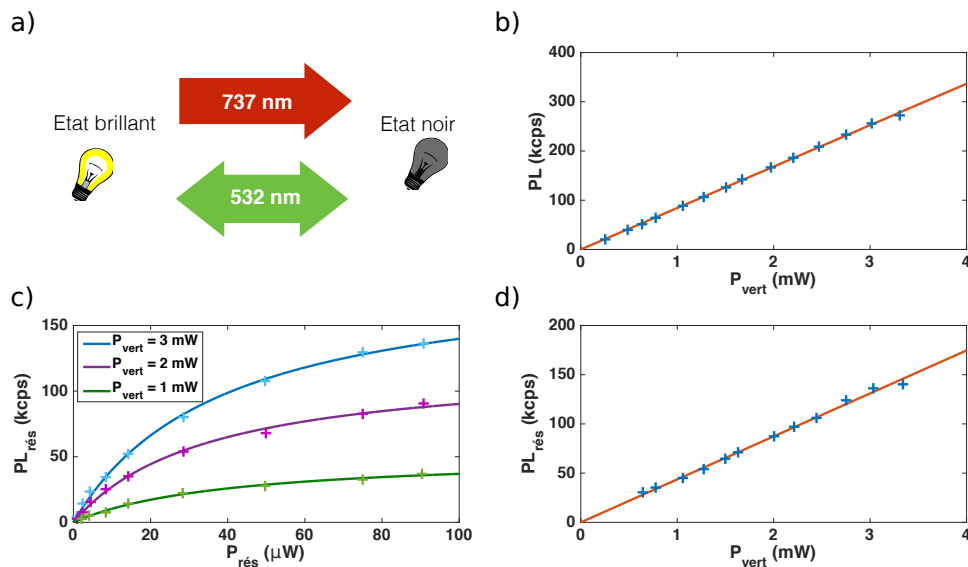


FIGURE 3.10 – a) Schéma du phénomène de photochromisme observé. Le laser résonant peuple l'état noir tandis que le laser vert peuple l'état brillant. A priori, il se peut que sous excitation verte les centres SiV alternent entre l'état noir et l'état brillant de manière cyclique. b) Taux de PL collectée sur la PSB enregistré en fonction de la puissance du laser vert. c) Taux de PL due à l'excitation résonante en fonction de la puissance d'excitation résonante pour trois puissances de laser vert différentes : en bleu, $P_{vert} = 3$ mW, en violet, $P_{vert} = 2$ mW et en vert $P_{vert} = 1$ mW. d) Taux de PL due à l'excitation résonante en fonction de la puissance du laser vert. $P_{res} = 90$ μ W. Les données expérimentales sont représentées par des points, les droites sont des ajustements

Les données représentées sur les figures 3.10-c) et d) sont des taux de PL dûs au laser

résonant. Cette grandeur correspond au taux de PL lorsque les deux lasers sont allumés auquel a été retranché le taux de PL lorsque seul le laser vert excite le système.

Sur la figure 3.10-c), est tracé le taux de PL dû au laser résonant en fonction de la puissance du laser résonant pour trois puissances de laser vert. On observe un phénomène de saturation pour les trois courbes. Cependant, la valeur de la saturation dépend de la puissance du laser vert. Ce n'est donc pas la transition optique qui est saturée. Dans ce cas, la saturation serait le reflet de la compétition entre excitation optique et désexcitation spontanée. Ici, la saturation vient du fait qu'à forte puissance de laser résonant, celui-ci piège plus rapidement les centres colorés dans l'état noir que le laser vert ne les repompe dans l'état brillant. Un modèle de taux simple permet de l'expliquer. On note respectivement ρ_B et ρ_N les populations de l'état brillant et de l'état noir. γ_{res} est le taux de passage de l'état brillant vers l'état noir et γ_{vert} celui de passage de l'état noir vers l'état brillant. On a :

$$\begin{cases} \dot{\rho}_B = \gamma_{vert}\rho_N - \gamma_{res}\rho_B \\ \rho_B + \rho_N = 1. \end{cases} \quad (3.2)$$

La solution de ce système d'équation en régime stationnaire ($\dot{\rho}_B = 0$) nous donne :

$$\rho_B = \frac{\gamma_{vert}}{\gamma_{vert} + \gamma_{res}}.$$

Le taux de PL dû au laser résonant est proportionnel à $P_{res}\rho_B$ sous l'hypothèse que le laser résonant ne sature pas la transition optique. γ_{vert} est proportionnel à $P_{vert}^{n_v}$ si le processus est à n_v photons. De même, γ_{res} est proportionnel à $P_{res}^{n_r}$ si le processus est à n_r photons.

Les ajustements présentés sur la figure 3.10-c) sont réalisés pour $n_r = 1$, ce qui va dans le sens d'un processus à un photon quant au transfert induit par le laser résonant de l'état brillant à l'état noir. Cette mesure n'a malheureusement été effectuée que sur un seul échantillon. Nous verrons dans la section suivante que les échantillons pour lesquels le pompage dans l'état noir s'effectue en utilisant un seul photon sont une minorité. En général, deux photons sont nécessaires.

La courbe de la figure 3.10-d) représente le taux de PL dû à l'excitation résonante en fonction de la puissance du laser vert. La puissance du laser résonant est fixée à $90 \mu\text{W}$. On peut également réaliser un ajustement des données en utilisant le modèle présenté ci-dessus. Pour avoir un bon accord, il faut fixer $n_v = 1$. Le processus de transfert dans l'état brillant se fait en utilisant un photon ce qui est en accord avec l'hypothèse que ce processus résulte de la photoionisation du centre P1.

3.4.2 Mesures résolues en temps

Pour aller plus loin dans l'étude et l'identification du phénomène de piégeage, nous avons profité du fait que ce transfert d'un état brillant vers l'état noir a lieu sur des durées longues devant les temps de mesure. Nous avons étudié la dynamique de piégeage dans l'état noir sous excitation résonante. Après avoir illuminé l'échantillon avec un laser vert pour que les centres SiV soient dans leur état brillant, nous enregistrons le taux PL à partir du moment où l'on allume le laser résonant. La séquence utilisée pour étudier la dynamique de transfert est représentée par la figure 3.11-c). Comme on pouvait s'en douter, plus la puissance du laser résonant est élevée, plus la PL décroît rapidement comme on peut l'observer sur la figure 3.11-a). La décroissance s'effectue sur des temps longs, typiquement plusieurs centaines de millisecondes : c'est très grand devant les temps de vie des transitions optiques. En revanche, cela est cohérent avec un transfert d'état de charge.

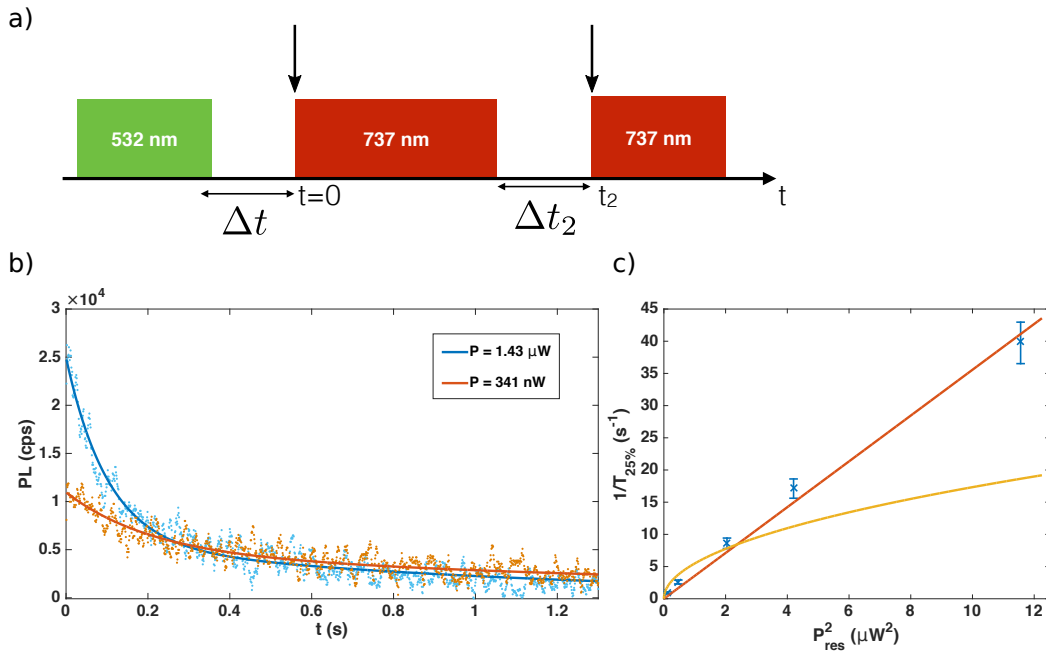


FIGURE 3.11 – a) Séquence d'excitation nous permettant d'étudier la dynamique du transfert d'état sous excitation résonante et dans le noir. b) Taux de PL sur la PSB en fonction du temps. L'instant initial $t = 0$ s correspond à l'instant où on allume le laser résonant. Les points représentent les données brutes et les lignes les ajustements par une exponentielle double. Pour l'acquisition des données en bleu $P_{res} = 1.43 \mu\text{W}$, pour celle des données en rouge, $P_{res} = 341 \text{ nW}$. c) Taux de décroissance caractéristique en fonction de la puissance de l'excitation résonante. La courbe rouge représente un ajustement proportionnel à P_{res}^2 , celle en jaune à P_{res} .

Une exponentielle décroissante ne permet pas un ajustement correct du taux de PL en fonction du temps, il faut utiliser une exponentielle double :

$$PL(t) = Ae^{-\gamma_1 t} + Be^{-\gamma_2 t} + C. \quad (3.3)$$

C correspond au bruit ambiant ainsi qu'aux *dark counts* de l'APD. Ce comportement vient de l'élargissement inhomogène de l'ensemble des SiV. Les centres qui sont exactement à résonance avec le laser sont piégés dans l'état noir beaucoup plus rapidement que ceux

qui sont un peu désaccordés. Nous verrons par la suite qu'un modèle prenant en compte ce phénomène permet de reproduire la décroissance du taux de PL.

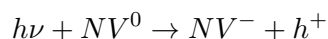
Etudier l'évolution du temps caractéristique de décroissance en fonction de la puissance du laser résonant nous permet d'obtenir plus d'informations sur la nature du processus. Le temps caractéristique choisit $T_{25\%}$ est le temps d'exposition nécessaire pour que le taux de PL chute de 75%. Sur la figure 3.11-b), on peut voir qu'il est inversement proportionnel au carré de la puissance du laser d'excitation. Cela met en évidence le fait que deux photons résonants sont nécessaires pour transférer un centre de l'état brillant à l'état noir ce qui est conforme aux deux hypothèses présentées dans la partie précédente et représentées sur les figures 3.8 et 3.9. Ce processus à deux photons est observé pour environ 3/4 des pointes. Il arrive cependant qu'un temps caractéristique inversement proportionnel à P_{res} soit mesuré. On peut expliquer cela par le fait que les centres SiV sont très proches de l'interface air-diamant. En effet, il a été montré à la fois par calcul *ab initio* et par l'expérience qu'un processus comme la photoionisation du centre NV^- nécessitant en général deux photons résonants ne peut n'en requérir qu'un seul lorsque le centre coloré se situe proche de la surface comme expliqué dans la partie 3.3.2 (cf. [11; 27]).

La séquence représentée sur la figure 3.11-c) nous permet d'étudier la stabilité des états brillant et noir lorsque le système évolue sans être illuminé par aucun laser. On a observé que le taux de PL à $t = 0$ s ne dépend pas de la durée Δt que l'on attend entre le moment où le laser vert est éteint et celui où on allume le laser résonant même si cette durée est supérieure à une heure. De même, une fois que tous les centres SiV sont dans l'état noir, on ne mesure plus de PL lorsque l'on rallume le laser résonant après avoir laissé le système évoluer dans le noir pendant une durée Δt_2 même si cette durée est supérieure à une heure. Encore une fois, une telle stabilité dans le noir nous oriente vers les hypothèses présentées dans la partie précédente : les états brillant et noir sont des états de charges différents.

3.4.3 Choix d'une des deux hypothèses, quelle est la charge de l'état noir ?

Ces mesures sont en accord avec un transfert de charges : le caractère à deux photons a été démontré pour la majorité des pointes. Concernant la minorité pour laquelle une transition à un photon est observée, on peut trouver dans la littérature des exemples où un seul photon est nécessaire là où deux sont généralement requis pour induire le photochromisme. Cela se produit lorsque les centres colorés sont proches de la surface ce qui est le cas pour nos échantillons [11; 27].

Le fait qu'un seul photon vert est nécessaire pour induire le retour de l'état noir est compatible avec le fait que la charge soit capturée par un centre P1 et que le transfert d'état de charge se fasse via la diffusion d'électron dans la bande de conduction. L'état noir correspondrait alors au centre SiV^0 . Cependant, comme l'on est en présence d'une nanostructure, la production de trou via la réaction



peut ne nécessiter qu'un seul photon vert [11; 27].

On notera aussi que l'énergie d'un photon vert n'est pas suffisante pour convertir directement un centre $P1^0$ en centre $P1^+$ laissant ainsi un trou dans la bande de valence [26].

Nous avons aussi vérifié si la population de centres NV^- est modifiée lorsque la population de centres SiV dans l'état noir augmente. A forte puissance, le laser résonant induit la

diffusion de charge en photoionisant les centres SiV⁻. Si des trous sont produits, cela doit diminuer la population de centres NV⁻ car ils peuvent capturer des trous les convertissant en centres NV⁰. De même, si des électrons sont produits, cela doit augmenter la population de centres NV⁻ résultant de la capture d'électrons par les centres NV⁰. La figure 3.12 montre deux spectres. Le spectre rouge est le spectre de référence. Il permet de connaître la quantité de centres NV⁻ sous excitation verte relativement faible (1 mW). Le spectre rouge est enregistré sous la même excitation verte et en excitant fortement ($P_{res} = 90 \mu\text{W}$) les centres SiV⁻. Les deux spectres se superposent parfaitement. On en conclut que les centres NV⁻ ne capturent pas de trous qui auraient pu résulter de la conversion SiV⁻ \rightarrow SiV²⁻ engendrée par l'excitation résonante.

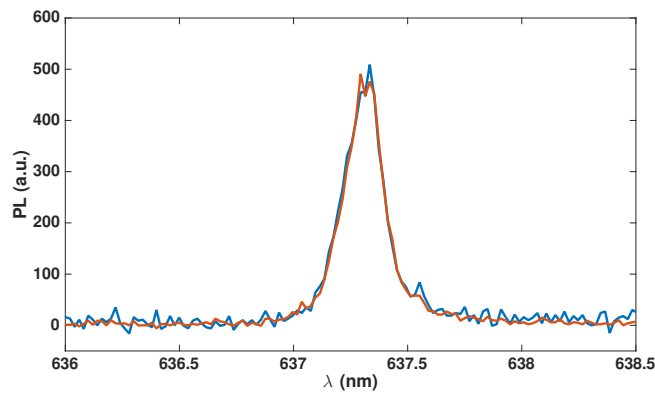


FIGURE 3.12 – Spectres de PL centrés sur la ZPL des centres NV⁻ lorsque l'échantillon est excité à relativement faible puissance de laser vert (1 mW) sans excitation résonante en rouge et sous forte excitation résonante (90 μW) en bleu. Le temps d'acquisition est le même pour les deux spectres.

Nous avons essayé aussi d'observer la ZPL à 946 nm des centres SiV⁰ (cf. [41]) en utilisant des lasers à différentes longueurs d'onde (532, 737, 800 and 935 nm) sans succès. Cela peut provenir de notre faible efficacité de détection à cette longueur d'onde mais aussi d'une désexcitation qui n'est pas radiative.

Un moyen de choisir entre les deux états de charge serait de contrôler artificiellement le niveau de Fermi grâce à des électrodes. En effet, augmenter le niveau de Fermi aurait pour effet de rendre impossible la capture d'électrons par les centres P1 qui seraient naturellement déjà dans leur état neutre ou même chargés négativement. Cela stabiliserait le centre SiV⁻ sous excitation résonante dans le cas où l'état noir serait le centre SiV⁰. De même diminuer le niveau de Fermi rendrait la capture des trous impossible par les autres impuretés stabilisant le centre SiV⁻ sous excitation résonante dans le cas où l'état noir serait le centre SiV²⁻. C'est cette méthode qui permet de choisir entre les deux options en faveur de celle impliquant le centre SiV⁰ dans l'étude [12].

3.5 *Persistent hole burning* et mesure de la largeur de raie homogène

Les techniques dites de *spectral hole burning* apparaissent dans les années 1970 dans le domaine optique d'abord pour l'étude d'émetteurs sous forme gazeuse [42] puis solide [46]. Elles permettent de mesurer l'élargissement homogène d'émetteurs au sein d'un ensemble élargi inhomogènement. Les techniques de *persistent hole burning* font appel à un effet de photochromisme [29; 32; 49]² : un trou est creusé dans le spectre d'absorption d'un ensemble d'émetteurs en excitant à résonance une classe d'émetteurs émettant à la même longueur d'onde. Ils sont ainsi transformés en une autre forme chimique qui a un profil d'absorption différent. Le temps de vie du trou creusé est long, pouvant aller de quelques secondes à plusieurs jours d'où le caractère persistant. Elle a été utilisée dès les années 80 pour sonder les propriétés des centres colorés du diamant et en particulier du centre NV [22]. Lorsque les systèmes étudiés ont plusieurs niveaux de grands temps de vie, on peut utiliser un troisième niveau comme état noir. Transférer des émetteurs dans cet état va créer des trous dans le spectre d'absorption sur la transition correspondant aux deux autres niveaux. C'est ce qui est utilisé pour créer des profils d'absorption en peigne dans des ensembles d'ions terre rare et réaliser des mémoires quantiques [1; 6]. Enfin, il est aussi possible de creuser des trous dans un spectre sans photochromisme et sans utiliser de troisième niveau. Une classe d'émetteur est saturée par un laser tandis qu'un second laser non saturant est balayé en fréquence pour réaliser un spectre d'absorption. Ce second laser n'étant pas absorbé par les émetteurs qui sont saturés, le spectre d'absorption présente un trou à la fréquence du laser saturant. Le trou creusé n'est pas persistant car il disparaît dès que le laser saturant est éteint, on parle alors d'*optical hole burning* [42; 46]. Ce type d'*hole burning* date en réalité d'avant le développement du laser : il a été réalisé dès 1948 en utilisant des radiofréquences pour étudier les effets de relaxation d'un ensemble de spins nucléaires dont la raie d'absorption est élargie de façon inhomogène par un champ magnétique modulé dans le temps [5]. Cette technique a été utilisée pour mesurer l'élargissement homogène d'un ensemble de centres SiV⁻ [2]. Nous ne pouvons pas utiliser ce type de *hole burning* car nous ne disposons pas de deux lasers accordables à la longueur d'onde des centres SiV⁻.

Pour commencer, on peut réaliser des spectres de PLE. Pour ce faire, on illumine l'échantillon avec le laser vert entre deux balayages de fréquence afin de repeupler l'état brillant. La durée du balayage doit être courte devant le temps caractéristique de piégeage dans l'état noir. La figure 3.13-a) nous montre un de ces spectres ainsi que la séquence utilisée pour réaliser cette mesure. Cette séquence permet d'accéder à la largeur inhomogène. Pour aller au-delà et accéder à la largeur homogène, on utilise le fait que la vitesse de transfert dans l'état noir dépend de la fréquence d'excitation. Avant de scanner la fréquence du laser, on expose l'échantillon à une fréquence fixe. Cette séquence est représentée par la figure 3.13-b). Les émetteurs accordés à cette fréquence vont être piégés dans l'état noir contrairement à ceux qui sont désaccordés. On creuse ainsi un trou dans le spectre de PLE. Comme on peut le voir sur la figure 3.13-b), la largeur et la profondeur du trou dépendent du temps d'exposition qui précède le balayage.

Pour estimer la largeur homogène, nous avons besoin de modéliser le phénomène de piégeage.

2. La référence [32] est un livre traitant en particulier du *persistent hole burning*.

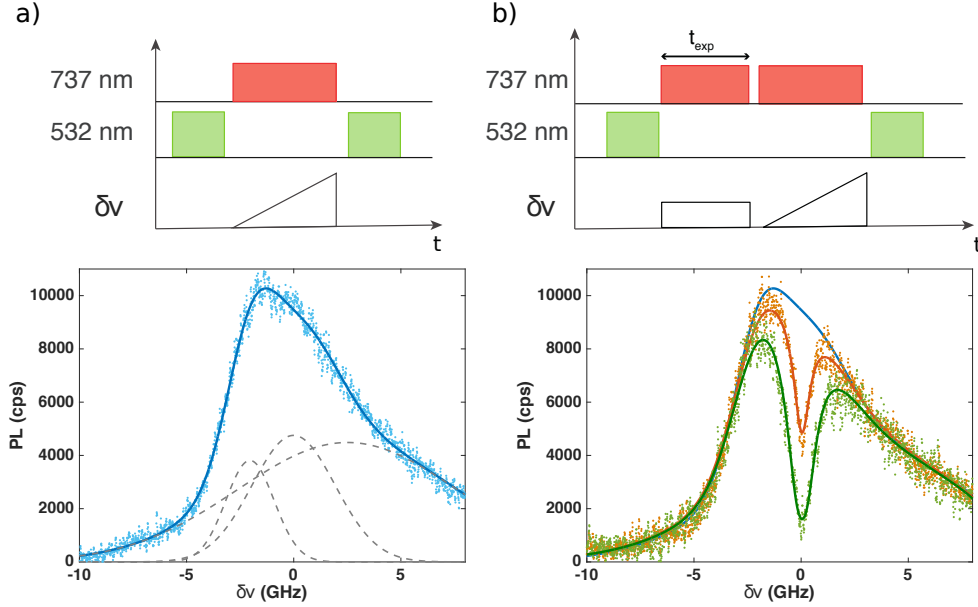


FIGURE 3.13 – a) Séquence et spectre de PLE. Les points sont les données brutes, la courbe est un ajustement par les trois gaussiennes représentées en pointillés. b) Séquence et spectre de *hole burning*. La courbe bleue est le spectre de PLE présenté à gauche. Les points sont les données brutes, les courbes sont des ajustements réalisés grâce au modèle. En rouge : $t_{exp} = 0.3$ s, en bleu : $t_{exp} = 1.5$ s. $P_{res} = 877$ nW.

Modèle

Le spectre d'absorption d'un émetteur non saturé dont la ZPL est centrée sur la fréquence ν_0 et de largeur homogène $\Delta\nu_{hom}$ est de la forme :

$$S(\nu) = \frac{1}{\frac{\Delta\nu_{hom}^2}{4} + (\nu_0 - \nu)^2}. \quad (3.4)$$

Soit $N_{\nu_0 0}$ le nombre initial d'émetteurs centrés sur la fréquence ν_0 . On éclaire l'échantillon avec un flux de photons Φ de longueur d'onde ν_{exc} . Le nombre d'émetteurs encore actifs après un temps d'exposition t à la longueur d'onde ν_0 s'écrit :

$$N_{\nu_0}(t) = N_{\nu_0 0} e^{-\Phi^2 \frac{f}{\frac{\Delta\nu_{hom}^2}{4} + (\nu_0 - \nu_{exc})^2} t}. \quad (3.5)$$

f est un facteur de proportionnalité. En effet, la probabilité pour un centre SiV⁻ d'être transféré dans l'état noir est proportionnelle à la probabilité d'être dans l'état excité proportionnelle à $\frac{\Phi}{\frac{\Delta\nu_{hom}^2}{4} + (\nu_0 - \nu_{exc})^2}$ multipliée par la probabilité d'absorber un photon pour réaliser la transition état excité/bande de conduction³, proportionnelle à Φ . Si l'expérience montre que le processus est à un seul photon, la probabilité d'être transféré dans l'état noir est juste proportionnelle à la probabilité d'absorption sur la transition optique $\frac{\Phi}{\frac{\Delta\nu_{hom}^2}{4} + (\nu_0 - \nu_{exc})^2}$. Dans ce cas là, il faut remplacer Φ^2 par Φ dans ce qui suit.

On peut ensuite écrire le taux de PL lorsque l'on excite à la fréquence ν après une exposition à un flux de photons Φ de fréquence ν_{exc} durant un temps t :

3. ou bande de valence/état fondamental

$$PLE(t, \nu) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d(\nu_0)}{\frac{\Delta\nu_{hom}^2}{4} + (\nu_0 - \nu)^2} e^{-\Phi^2 \frac{f}{\frac{\Delta\nu_{hom}^2}{4} + (\nu_0 - \nu_{exc})^2} t} d\nu_0, \quad (3.6)$$

où $d(\nu_0)$ est le nombre de centres SiV⁻ émettant à la fréquence ν_0 après la réinitialisation suivant l'illumination verte. La largeur de cette distribution correspond à l'élargissement inhomogène.

Pour illustrer cette formule, des spectres d'absorption sont simulés et tracés sur la figure 3.14-a) pour différentes valeurs du coefficient $f\Phi^2 t$. On note $\delta\nu = \nu - \nu_{exc}$. On choisit une gaussienne d'écart type 5 GHz pour reproduire l'élargissement inhomogène d'un ensemble d'émetteurs et une largeur homogène de 1 GHz. Les spectres d'absorption sont tracés pour différentes valeur du facteur $f\Phi^2 t$. On observe comme précédemment expérimentalement que la largeur et la profondeur du trou augmentent avec $f\Phi^2 t$.

On trace sur la figure 3.14-b), les trous, c'est-à-dire le spectre d'absorption de référence moins le spectre d'absorption après exposition résonante. On peut ensuite mesurer la largeur à mi-hauteur de ces pics. Cette largeur est tracée en fonction de $f\Phi^2 t$ sur la figure 3.14-d). On remarque que la valeur limite de cette largeur est deux fois la largeur homogène. En effet, un développement limité pour $f\Phi^2 t$ nous donne

$$PLE(t, \nu) \propto A(\nu) - f\Phi^2 t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d(\nu_0)}{\frac{\Delta\nu_{hom}^2}{4} + (\nu_0 - \nu)^2} \frac{1}{\frac{\Delta\nu_{hom}^2}{4} + (\nu_0 - \nu_{exc})^2} d\nu_0. \quad (3.7)$$

$A(\nu)$ est une constante qui correspond à $PLE(t = 0, \nu)$. Comme l'élargissement homogène est très petit devant l'élargissement inhomogène et qu'ainsi, aux temps court, la largeur du trou creusé l'est aussi, on peut sortir $d(\nu_0)$ de l'intégrale en mettant $d(\nu_{exc})$ en facteur. L'intégrale est alors un produit de convolution de deux lorentziennes de même largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{hom}$. Il est alors connu que le résultat est une lorentzienne de largeur à mi-hauteur $2\Delta\nu_{hom}$.

Ce modèle nous permet de retrouver la décroissance biexponentielle du taux de PL étudiée dans la partie 3.4.2. En effet, le taux de PL en fonction du temps t lorsque que le système est excité à la fréquence ν_{exc} est simplement donné par la formule précédente en remplaçant ν par ν_{exc} . La courbe bleue de la figure 3.14-c) est calculée en utilisant le modèle. La courbe jaune en pontillés est un ajustement de la courbe bleue par une double exponentielle. On peut voir que l'ajustement correspond bien. On retrouve ainsi le comportement observé expérimentalement : deux échelles de temps sont en jeu. La plus courte correspond aux émetteurs à résonance avec le laser. Ils sont à la fois piégés plus rapidement dans l'état noir et responsables d'une grande partie du signal de PL. L'autre échelle de temps correspond aux émetteurs qui ne sont pas à résonance et qui sont piégés plus lentement dans l'état noir. On peut bien entendu ajuster directement les courbes de décroissance de la PL en utilisant ce modèle. Pour être précis, $\Delta\nu_{hom}$ représente ici l'élargissement homogène et la diffusion spectrale qui aurait lieu sur des durées courtes devant le temps d'exposition. Après avoir développé ce modèle pour expliquer nos observations, nous avons réalisé qu'il a déjà été présenté dans l'article de revue [16] ainsi que dans le livre [32].

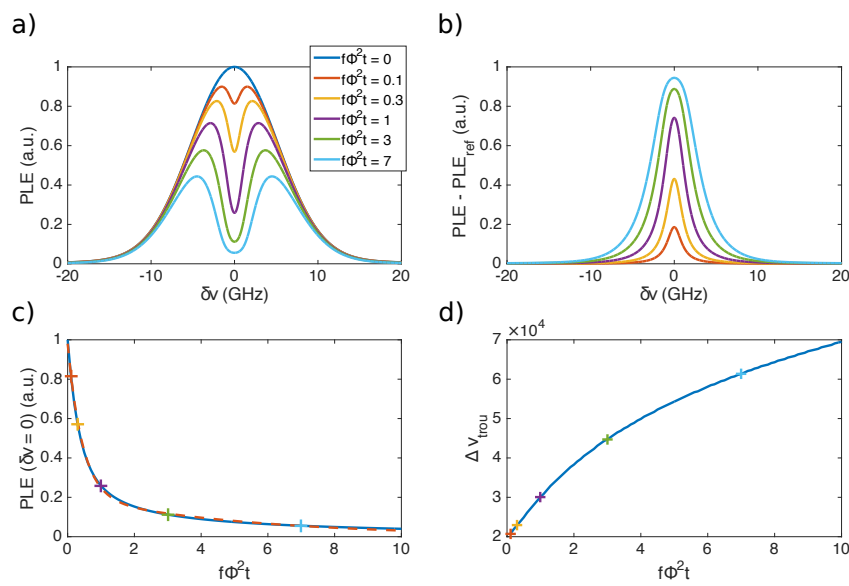


FIGURE 3.14 – a) Spectres d’absorption simulés pour différentes valeurs du facteur $f\Phi^2t$. Pour cette simulation, la raie inhomogène est une gaussienne d’écart type 5 GHz. L’élargissement homogène $\Delta\nu_{hom}$ est 1 GHz b) Forme des trous creusés dans le spectre d’absorption. Les pics correspondent au spectre de référence auquel on a soustrait le spectre d’absorption après exposition résonante. c) Taux de PL en $\delta\nu = 0$ en fonction de $f\Phi^2t$. La courbe en bleu est tracée en utilisant le modèle. Cette courbe correspond à l’étude de l’évolution du taux de PL en fonction du temps sous excitation résonante. La courbe en pointillés jaunes est un ajustement du modèle pour une exponentielle double. d) Largeur à mi-hauteur du trou en fonction de $f\Phi^2t$, ce qui correspond à la largeur à mi-hauteur des pics tracés sur la figure b).

Estimation de la largeur homogène

Pour obtenir une estimation de la largeur homogène des centres SiV⁻, on utilise le modèle. On peut ajuster les données expérimentales par le modèle décrit précédemment. La densité spectrale $d(\nu_0)$ utilisée est déterminée par le spectre de PLE. Pour obtenir l'estimation la plus réaliste possible, on ajuste plusieurs spectres réalisés en utilisant la même puissance de laser résonant mais pas le même temps d'exposition en même temps. La figure 3.15 montre les courbes utilisées. Les paramètres d'ajustement sont $P_1 = \Delta\nu_{hom}$, $P_3 = \nu_{exc}$ et $P_2 = f\Phi^2t$. Il y a autant de paramètres P_2 que de spectres utilisés pour l'ajustement. On vérifie que la courbe des paramètres P_2 en fonction du temps d'exposition est bien une droite passant par l'origine. Ce procédé nous donne $\Delta\nu_{hom} = 390 \pm 12$ MHz ce qui est seulement deux fois la limite déterminée par le temps de vie. En effet, le temps de vie de 0.81 ns mesuré lors de l'étude [33] nous donne une largeur minimale de 196 MHz. Ces résultats sont présentés dans notre second article dont les propriétés optiques de ces pointes sont le sujet [36].

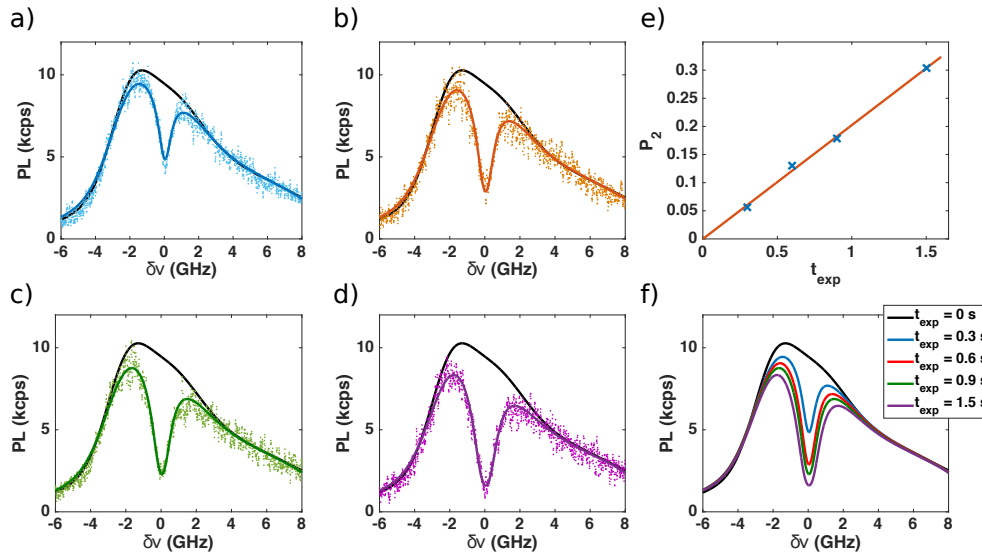


FIGURE 3.15 – Spectres de hole burning servant à estimer la largeur homogène. $P_{res} = 877$ nW. Sur chaque spectre, est représentée en noir la courbe de PLE utilisée comme densité spectrale des émetteurs. Les points sont les données brutes et les lignes sont les ajustement par le modèle. a) $t_{exp} = 0.3$ s, b) $t_{exp} = 0.6$ s, c) $t_{exp} = 0.9$ s, d) $t_{exp} = 1.5$ s. e) Paramètre d'ajustement P_2 en fonction de t_{exp} . L'ajustement linéaire permet de valider la procédure d'ajustement, on a bien P_2 proportionnel à t_{exp} . f) Résumé de l'ajustement.

On a utilisé cette technique pour mesurer les largeurs homogènes des transitions B et C sur le même ensemble. On s'attend à ce que la largeur homogène de la transition B soit plus importante que celle de la transition C en raison du fait que les deux états excités n'ont pas, à basse température, le même temps de vie. Le taux d'échange entre les deux états n'est pas symétrique : la transition de l'état de plus haute énergie vers celui de plus basse énergie est bien plus probable que la transition inverse ce qui réduit le temps de vie de l'état de plus haute énergie. Ainsi, l'étude expérimentale présentée dans l'article [40] mesure des largeurs homogènes de 409 et 136 MHz pour les pics B et C par PLE. Sur la figure 3.16, sont représentés des spectres de hole burning sur ces deux transitions. On

CHAPITRE 3. ETUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CENTRES SIV DANS DES NANO-PYRAMIDES PAR HOLE BURNING

observe que la largeur homogène est bien plus importante sur la transition B que sur la transition C : on mesure pour cet échantillon $\Delta\nu_{hom} = 443$ MHz pour la transition C et $\Delta\nu_{hom} = 686$ MHz pour la transition B.

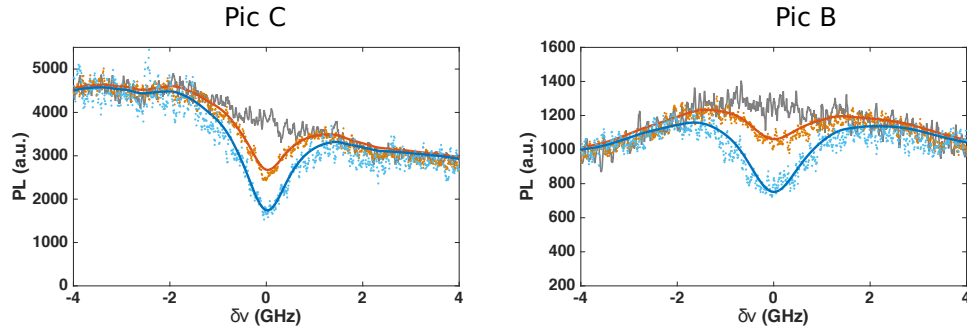


FIGURE 3.16 – Gauche : Hole burning sur la transition C. $P_{res} = 360$ nW. Droite : Hole burning sur la transition B. $P_{res} = 300$ nW. En gris : $t_{exp} = 0$ s, en rouge : $t_{exp} = 0.3$ s, en bleu : $t_{exp} = 1.5$ s.

Grâce à la grande durée de vie de l'état noir, on peut théoriquement modéliser le spectre d'absorption comme on veut. On peut par exemple y creuser plusieurs trous comme pour les mémoires quantiques utilisant des cristaux dopés avec des terres rares [1; 6]. Sur la figure 3.17 sont représentés un spectre de *hole burning* présentant trois trous ainsi que la séquence utilisée : avant de scanner la fréquence du laser, l'échantillon est exposé à trois fréquences de laser résonant différentes.

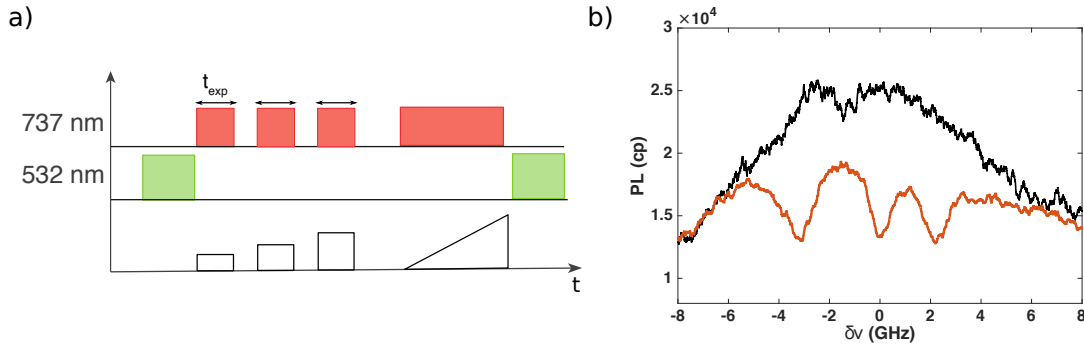


FIGURE 3.17 – a) Séquence utilisée permettant de creuser plusieurs trous. b) En noir : spectre de PLE classique. En rouge : spectre de PLE après illumination à trois fréquences distinctes. $t_{exp} = 0.07$ s et $P_{res} = 900$ nW.

3.6 Perspectives

Ces mesures ont permis de caractériser des diamants aux propriétés remarquables. La croissance lente dans l’optique de former une pointe à la forme très contrôlée préserve la qualité du cristal et en particulier l’homogénéité des contraintes. L’élargissement inhomogène des centres SiV⁻ observé (≈ 10 GHz) est comparable à ce que l’on trouve pour des ensembles d’émetteurs dans un diamant massif [34]. Les mesures utilisant la technique de *persistent hole burning* nous permettent d’accéder à l’élargissement homogène qui est environ deux fois la limite radiative. Nous avons mesuré un élargissement de 390 MHz ce qui se rapproche des meilleures valeurs obtenues pour des centres uniques dans des nanodiamants résumées dans le tableau 3.1.

année	synthèse	$\Delta\nu$	référence
2013	CVD sur iridium	20 GHz	[34]
2016	HPHT	354 MHz	[25]
2016	CVD sur silicium	325 MHz	[28]

TABLEAU 3.1 – Etat de l’art de la largeur de centres SiV⁻ uniques dans des nanodiamants.

En revanche, la limite radiative n’est pas atteinte. La mesure de la température ne se fait pas exactement au niveau de l’échantillon mais au pied du porte échantillon. Il faudrait s’assurer que l’échantillon est bien thermalisé. Les propriétés spectrales de ces émetteurs sont suffisamment bonnes pour que l’on puisse les utiliser dans nos expériences de demi-cavité. Malheureusement, la forme de ces pointes n’est pas adaptée aux expériences que nous voulons réaliser. En effet, il est montré dans l’article [8] que la structure pyramidale se comporte comme un guide d’onde : on ne peut donc pas simplement utiliser une lentille à forte ouverture numérique pour collecter efficacement la PL ni faire en sorte qu’un laser résonant soit fortement couplé aux émetteurs (c’est-à-dire que les modes du champ électromagnétique dont est composée l’onde incidente recouvrent les modes dans lesquels la désexcitation des émetteurs a lieu).

On pourrait coupler efficacement la lumière à l’intérieur de la pointe en utilisant une fibre effilée comme cela est réalisé dans l’étude [43] pour collecter la lumière émise ou diffusée par un émetteur situé au sein d’une structure photonique.

L’autre moyen de coupler efficacement la lumière à l’émetteur est de synthétiser des nanodiamants en utilisant le même procédé mais en arrêtant la croissance très tôt. Cette synthèse se rapprocherait alors beaucoup de celle utilisée dans l’étude [28].

Produire de tels nanodiamants ouvre la voie à des techniques de microscopie super résolue. En effet, pouvoir contrôler la PL de nanodiamants permet de les localiser avec une résolution inférieure à la longueur d’onde. Parmi ces techniques, on peut citer la microscopie GSD (pour *Ground State Depletion*) [7; 20; 21]. Cette technique a pour avantage de ne pas nécessiter de fortes puissances lumineuses ce qui peut être le cas en microscopie STED (pour *STimulated Emission Depletion*) [39].

3.7 Références

- [1] Mikael Afzelius, Christoph Simon, Hugues De Riedmatten, and Nicolas Gisin. Multimode quantum memory based on atomic frequency combs. *Physical Review A*, 79(5) :052329, 2009. [104](#), [109](#)
- [2] Carsten Arend, Jonas Nils Becker, Hadwig Sternschulte, Doris Steinmüller-Nethl, and Christoph Becher. Photoluminescence excitation and spectral hole burning spectroscopy of silicon vacancy centers in diamond. *Physical Review B*, 94(4) :045203, 2016. [104](#)
- [3] Nabeel Aslam, Gerhald Waldherr, Philipp Neumann, Fedor Jelezko, and Joerg 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. [95](#)
- [4] Katja Beha, Anton Batalov, Neil B Manson, Rudolf Bratschitsch, and Alfred Leitensdorfer. Optimum photoluminescence excitation and recharging cycle of single nitrogen-vacancy centers in ultrapure diamond. *Physical review letters*, 109(9) :097404, 2012. [96](#)
- [5] Nicolaas Bloembergen, Edward Mills Purcell, and Robert V Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physical review*, 73(7) :679, 1948. [104](#)
- [6] T Chaneliere, J Ruggiero, M Bonarota, M Afzelius, and JL Le Gouët. Efficient light storage in a crystal using an atomic frequency comb. *New Journal of Physics*, 12(2) :023025, 2010. [104](#), [109](#)
- [7] Xiangdong Chen, Changling Zou, Zhaojun Gong, Chunhua Dong, Guangcan Guo, and Fangwen Sun. Subdiffraction optical manipulation of the charge state of nitrogen vacancy center in diamond. *Light : Science & Applications*, 4(1) :e230, 2015. [94](#), [110](#)
- [8] Sumin Choi, Victor Leong, Gandhi Alagappan, and Leonid Krivitsky. Enhancing optical readout from diamond afm tips for quantum nanosensing. *ACS Photonics*, 5(11) :4244–4248, 2018. [89](#), [110](#)
- [9] Alan T Collins. The Fermi level in diamond. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(14) :3743, 2002. [94](#)
- [10] Gordon Davies. Charge states of the vacancy in diamond. *Nature*, 269(5628) :498, 1977. [94](#)
- [11] Siddharth Dhomkar, Harishankar Jayakumar, Pablo R Zangara, and Carlos A Meriles. Charge dynamics in near-surface, variable-density ensembles of nitrogen-vacancy centers in diamond. *Nano letters*, 18(6) :4046–4052, 2018. [96](#), [102](#)
- [12] Siddharth Dhomkar, Pablo R Zangara, Jacob Henshaw, and Carlos A Meriles. On-demand generation of neutral and negatively charged silicon-vacancy centers in diamond. *Physical review letters*, 120(11) :117401, 2018. [96](#), [103](#)
- [13] Andreas Dietrich, Kay D Jahnke, Jan M Binder, Tokuyuki Teraji, Junichi Isoya, Lachlan J Rogers, and Fedor Jelezko. Isotopically varying spectral features of silicon-vacancy in diamond. *New Journal of Physics*, 16(11) :113019, 2014. [89](#)

CHAPITRE 3. ETUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CENTRES SIV DANS
DES NANO-PYRAMIDES PAR HOLE BURNING

- [14] Marcus W Doherty, Victor M Acosta, Andrey Jarmola, Michael SJ Barson, Neil B Manson, Dmitry Budker, and Lloyd CL Hollenberg. Temperature shifts of the resonances of the NV- center in diamond. *Physical Review B*, 90(4) :041201, 2014. [90](#)
- [15] Ruffin E Evans, Mihir K Bhaskar, Denis D Sukachev, Christian T Nguyen, Alp Sipahigil, Michael J Burek, Bartholomeus Machielse, Grace H Zhang, Alexander S Zibrov, Edward Bielejec, et al. Photon-mediated interactions between quantum emitters in a diamond nanocavity. *Science*, 362(6415) :662–665, 2018. [93](#)
- [16] Josef Friedrich and Dietrich Haarer. Photochemical hole burning : a spectroscopic study of relaxation processes in polymers and glasses. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(2) :113–140, 1984. [106](#)
- [17] T Gaebel, M Domhan, C Wittmann, I Popa, F Jelezko, J Rabeau, A Greentree, S Praver, E Trajtkov, Philip R Hemmer, et al. Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond. *Applied Physics B*, 82(2) :243–246, 2006. [95](#)
- [18] Adam Gali and Jeronimo R Maze. Ab initio study of the split silicon-vacancy defect in diamond : Electronic structure and related properties. *Physical Review B*, 88(23) :235205, 2013. [96](#)
- [19] Sergey A Grudinkin, Nikolay A Feoktistov, Mikhail A Baranov, Alexander N Smirnov, Valery Yu Davydov, and Valery G Golubev. Low-strain heteroepitaxial nanodiamonds : fabrication and photoluminescence of silicon-vacancy colour centres. *Nanotechnology*, 27(39) :395606, 2016. [91](#)
- [20] KY Han, D Wildanger, E Rittweger, J Meijer, S Pezzagna, SW Hell, and C Eggeling. Dark state photophysics of nitrogen–vacancy centres in diamond. *New Journal of Physics*, 14(12) :123002, 2012. [94](#), [110](#)
- [21] Kyu Young Han, Seong Keun Kim, Christian Eggeling, and Stefan W Hell. Metastable dark states enable ground state depletion microscopy of nitrogen vacancy centers in diamond with diffraction-unlimited resolution. *Nano letters*, 10(8) :3199–3203, 2010. [94](#), [110](#)
- [22] RT Harley, MJ Henderson, and RM Macfarlane. Persistent spectral hole burning of colour centres in diamond. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 17(8) :L233, 1984. [104](#)
- [23] Konstantin Iakoubovskii, GJ Adriaenssens, and Milos Nesladek. Photochromism of vacancy-related centres in diamond. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12(2) :189, 2000. [95](#)
- [24] Kay D Jahnke, Alp Sipahigil, Jan M Binder, Marcus W Doherty, Mathias Metsch, Lachlan J Rogers, Neil B Manson, Mikhail D Lukin, and Fedor Jelezko. Electron–phonon processes of the silicon-vacancy centre in diamond. *New Journal of Physics*, 17(4) :043011, 2015. [90](#)
- [25] Uwe Jantzen, Andrea B Kurz, Daniel S Rudnicki, Clemens Schäfermeier, Kay D Jahnke, Ulrik L Andersen, Valery A Davydov, Viatcheslav N Agafonov, Alexander Kubanek, Lachlan J Rogers, et al. Nanodiamonds carrying silicon-vacancy

- quantum emitters with almost lifetime-limited linewidths. *New Journal of Physics*, 18(7) :073036, 2016. [110](#)
- [26] R Jones, JP Goss, and PR Briddon. Acceptor level of nitrogen in diamond and the 270-nm absorption band. *Physical Review B*, 80(3) :033205, 2009. [96](#), [102](#)
- [27] Moloud Kaviani, Peter Deák, Bálint Aradi, Thomas Frauenheim, Jyh-Pin Chou, and Adam Gali. Proper surface termination for luminescent near-surface nv centers in diamond. *Nano letters*, 14(8) :4772–4777, 2014. [96](#), [102](#)
- [28] Ke Li, Yu Zhou, A Rasmita, I Aharonovich, and WB Gao. Nonblinking emitters with nearly lifetime-limited linewidths in CVD nanodiamonds. *Physical Review Applied*, 6(2) :024010, 2016. [87](#), [110](#)
- [29] RM Macfarlane and RM Shelby. Photochemical and population hole burning in the zero-phonon line of a color center F 3+ in naf. *Physical Review Letters*, 42(12) :788, 1979. [104](#)
- [30] Sergey A Malykhin, Rinat R Ismagilov, Feruza T Tuyakova, Ekaterina A Obraztsova, Pavel V Fedotov, Anna Ermakova, Petr Siyushev, Konstantin G Katamadze, Fedor Jelezko, Yury P Rakovich, et al. Photoluminescent properties of single crystal diamond microneedles. *Optical Materials*, 75 :49–55, 2018. [87](#)
- [31] Srujan Meesala, Young-Ik Sohn, Benjamin Pingault, Linbo Shao, Haig A Atikian, Jeffrey Holzgrafe, Mustafa Gündoğan, Camille Stavrakas, Alp Sipahigil, Cleaven Chia, et al. Strain engineering of the silicon-vacancy center in diamond. *Physical Review B*, 97(20) :205444, 2018. [90](#), [91](#)
- [32] William Esco Moerner and Gary C Bjorklund. *Persistent spectral hole-burning : science and applications*, volume 1. Springer, 1988. [104](#), [106](#)
- [33] Richard Nelz, Philipp Fuchs, Oliver Opaluch, Selda Sonusen, Natalia Savenko, Vitali Podgursky, and Elke Neu. Color center fluorescence and spin manipulation in single crystal, pyramidal diamond tips. *Applied Physics Letters*, 109(19) :193105, 2016. [87](#), [89](#), [108](#)
- [34] Elke Neu, Christian Hepp, Michael Hauschild, Stefan Gsell, Martin Fischer, Hadwig Sternschulte, Doris Steinmüller-Nethl, Matthias Schreck, and Christoph Becher. Low-temperature investigations of single silicon vacancy colour centres in diamond. *New Journal of Physics*, 15(4) :043005, 2013. [91](#), [110](#)
- [35] L Nicolas, T Delord, P Huillery, E Neu, and G Hétet. Diamond nano-pyramids with narrow linewidth SiV centers for quantum technologies. *AIP Advances*, 8(6) :065102, 2018. [85](#), [91](#)
- [36] Louis Nicolas, Tom Delord, Paul Huillery, and Gabriel Hétet. Sub-ghz linewidths ensembles of SiV centers in a diamond nano-pyramid revealed by charge state conversion. *arXiv preprint arXiv :1901.10853*, 2019. [85](#), [108](#)
- [37] Alexander N Obraztsov, Petr G Kopylov, Boris A Loginov, Mathew A Dolganov, Rinat R Ismagilov, and Natalia V Savenko. Single crystal diamond tips for scanning probe microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 81(1) :013703, 2010. [87](#)

- [38] LS Pan, DR Kania, P Pianetta, and OL Landen. Carrier density dependent photoconductivity in diamond. *Applied physics letters*, 57(6) :623–625, 1990. [96](#)
- [39] Eva Rittweger, Kyu Young Han, Scott E Irvine, Christian Eggeling, and Stefan W Hell. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution. *Nature Photonics*, 3(3) :144, 2009. [110](#)
- [40] Lachlan J Rogers, Kay D Jahnke, T Teraji, Luca Marseglia, Christoph Müller, Boris Naydenov, Hardy Schauffert, C Kranz, Junichi Isoya, Liam P McGuinness, et al. Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state. *Nature communications*, 5 :4739, 2014. [108](#)
- [41] Brendon C Rose, Ding Huang, Zi-Huai Zhang, Paul Stevenson, Alexei M Tyryshkin, Sorawis Sangtawesin, Srikanth Srinivasan, Lorne Loudin, Matthew L Markham, Andrew M Edmonds, et al. Observation of an environmentally insensitive solid-state spin defect in diamond. *Science*, 361(6397) :60–63, 2018. [94](#), [103](#)
- [42] Walter G Schweitzer Jr. Saturated absorption by neon inside a 6328 Å laser with a mixture of neon isotopes in its gain tube. *Applied Physics Letters*, 13(11) :367–368, 1968. [104](#)
- [43] Alp Sipahigil, Ruffin E Evans, Denis D Sukachev, Michael J Burek, Johannes Borregaard, Mihir K Bhaskar, Christian T Nguyen, Jose L Pacheco, Haig A Atikian, Charles Meuwly, et al. An integrated diamond nanophotonics platform for quantum-optical networks. *Science*, 354(6314) :847–850, 2016. [110](#)
- [44] P Siyushev, H Pinto, M Vörös, A Gali, Fedor Jelezko, and J Wrachtrup. Optically controlled switching of the charge state of a single nitrogen-vacancy center in diamond at cryogenic temperatures. *Physical review letters*, 110(16) :167402, 2013. [95](#)
- [45] WV Smith, PP Sorokin, IL Gelles, and GJ Lasher. Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond. *Physical Review*, 115(6) :1546, 1959. [96](#)
- [46] A Szabo. Observation of hole burning and cross relaxation effects in ruby. *Physical Review B*, 11(11) :4512, 1975. [104](#)
- [47] Gergő Thiering and Adam Gali. Ab initio magneto-optical spectrum of group-iv vacancy color centers in diamond. *Physical Review X*, 8(2) :021063, 2018. [96](#)
- [48] R Ulbricht, ST Van Der Post, JP Goss, PR Briddon, R Jones, RUA Khan, and Mischa Bonn. Single substitutional nitrogen defects revealed as electron acceptor states in diamond using ultrafast spectroscopy. *Physical Review B*, 84(16) :165202, 2011. [96](#)
- [49] S Voelker, RM Macfarlane, AZ Genack, HP Trommsdorff, and JH van Der Waals. Homogeneous linewidth of the $s_1 \leftarrow s_0$ transition of free-base porphyrin in an n-octane crystal as studied by photochemical hole-burning. *The Journal of Chemical Physics*, 67(4) :1759–1765, 1977. [104](#)
- [50] Huiliang Zhang, Igor Aharonovich, David R Glenn, Richard Schalek, Andrew P Magyar, Jeff W Lichtman, Evelyn L Hu, and Ronald L Walsworth. Silicon-vacancy color centers in nanodiamonds : cathodoluminescence imaging markers in the near infrared. *Small*, 10(10) :1908–1913, 2014. [94](#)

Chapitre 4

Demi-cavité, vers le contrôle et une augmentation du temps de vie d'émetteurs de la matière condensée

Une grande partie de ma thèse a été dédiée au développement d'un montage optique à température cryogénique composé d'une demi-cavité afin de pouvoir étudier comment celle-ci influe sur le temps de vie d'un dipôle. Bien que nous n'ayons pas réussi à mesurer une modification du temps de vie pour le moment, un montage expérimental prenant en compte les spécificités des émetteurs de la matière condensée a été mis en place.

Deux techniques de mesure de l'effet de la demi-cavité sur le temps de vie sont envisagées et décrites dans ce chapitre. La première se fait en régime stationnaire et ne nécessite pas de source lumineuse particulière. Un laser vert suffit. Le montage mis en place permet des mesures en présence d'élargissement inhomogène.

Comme nous le verrons, il permet aussi de mesurer la distribution spatiale longitudinale d'un ensemble de centres colorés au sein d'un diamant avec une résolution inférieure à la longueur d'onde. La seconde technique utilise le laser pulsé. Cette partie sera l'occasion de revenir sur les contraintes relatives à la distance séparant le point focal de la demi-cavité et l'émetteur dont on veut modifier le temps de vie.

Sommaire

4.1	Dispositif expérimental	117
4.2	Mesure de la modification du temps de vie d'un émetteur de la matière condensée sous excitation continue	120
4.2.1	Problème : réflexion sur le substrat et interférences	122
4.2.2	Cohérence temporelle et sources d'élargissement spectral	123
	Elargissement homogène	123
	Elargissement inhomogène	124
4.3	Mesures en présence d'élargissement inhomogène	125
4.3.1	Filtrage par un interféromètre de Michelson	127
	Procédure permettant d'accorder les deux interféromètres	129
	Exemple expérimental avec des couches minces de centres SiV ⁻	131

*CHAPITRE 4. DEMI-CAVITÉ, VERS LE CONTRÔLE ET UNE AUGMENTATION
DU TEMPS DE VIE D'ÉMETTEURS DE LA MATIÈRE CONDENSÉE*

	Utilisation du filtrage d'un ensemble élargi inhomogènement pour s'affranchir du problème des réflexions à l'interface. . .	135
4.4	Mesure de la cohérence spatiale d'une source étendue	137
	Mesure de la taille de nanodiamants contenant des centres NV .	137
4.5	Mesure du temps de vie à l'aide d'un laser pulsé	140
4.6	Conclusion	141
4.7	Références	142

4.1 Dispositif expérimental

La demi-cavité est composée d'une lentille à forte ouverture numérique et d'un miroir permettant de rétro-réfléchir le rayonnement du dipôle sur lui-même. Elle est intégrée au microscope confocal décrit au chapitre 2. Comme nous le verrons, ce miroir est partiellement réfléchissant. La figure 4.1 représente les schémas des différents montages réalisés. Le plus utilisé est le montage de la figure 4.1-a). La première lentille focalisant le laser d'excitation correspond à l'objectif du microscope confocal. En général, pour des raisons de simplicité, il s'agit d'un objectif à grande distance de travail et faible ouverture numérique¹. Une fois que le vide est fait, on ne peut plus modifier la position de cet élément. L'échantillon est positionné au point du plan focal de l'objectif où est focalisé le laser vert à l'aide de la platine attocube. De l'autre côté de l'échantillon, est placée la lentille asphérique à grande ouverture numérique permettant de collimater la photoluminescence (PL) et de la refocaliser sur l'émetteur après réflexion sur le miroir. La position le long de l'axe optique de cette lentille est ajustable à l'aide d'une platine de translation². Le miroir situé à l'extérieur de la chambre à vide est collé sur une cale piezo-électrique. La longueur de la demi-cavité peut ainsi être finement modifiée. La position angulaire (θ , ϕ) du miroir peut être facilement réglée afin de s'assurer que la PL est bien rétro-réfléchie sur l'émetteur. Un filtre notch qui ne transmet pas le laser d'excitation vert peut être placé entre la lentille et le miroir de la demi-cavité afin d'éviter que la modification de signal de PL observée ne soit due à une interférence de ce laser et donc à une modification de l'excitation. Ce dispositif ne permet pas d'avoir une distance entre l'échantillon et le miroir inférieure à 15 cm.

Nous verrons qu'il peut être nécessaire de collecter la PL de l'autre côté du cryostat, en transmission de l'échantillon. On appelle cette voie la voie 3. La PL peut donc être couplée dans des fibres monomodes en réflexion (ici en utilisant les voies 1 et 2 du microscope confocal) et en transmission de la demi-cavité (ici en utilisant la voie 3). Par la suite, on utilisera les termes en réflexion et en transmission de la demi-cavité pour désigner les signaux qui sont collectés respectivement du côté duquel le miroir de la demi-cavité réfléchit le rayonnement du dipôle et du côté duquel le miroir transmet le rayonnement du dipôle.

Lorsque des nanocristaux sont utilisés, ils sont déposés sur un substrat de quartz. Le porte échantillon est ensuite positionné au sein de la demi-cavité de sorte que le substrat de quartz ne se situe pas entre les nano cristaux et la demi-cavité.

Pour observer un effet, il faut que la largeur de la raie à zéro phonon (ZPL) soit plus petite que l'intervalle spectral libre (ISL) de la demi-cavité défini comme la distance entre deux conditions d'interférences identiques :

$$\Delta_{ISL} = \frac{c}{2L_{dc}}, \quad (4.1)$$

où L_{dc} est la longueur du chemin optique séparant l'émetteur du miroir. Cela revient à dire qu'il faut que la longueur de cohérence soit plus grande que la distance parcourue dans la demi-cavité. Le montage décrit ci-dessus, qui conduit à une longueur de demi-cavité correspond à un ISL de 1 GHz.

Pour pouvoir travailler avec des émetteurs dont l'élargissement spectral est du même ordre voir supérieur à 1 GHz, nous avons monté des demi-cavités plus petites. Elles sont

1. Olympus RMS10X, ON=0.4

2. PI M-111.1VG

CHAPITRE 4. DEMI-CAVITÉ, VERS LE CONTRÔLE ET UNE AUGMENTATION DU TEMPS DE VIE D'ÉMETTEURS DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

représentées sur les figures 4.1-b) et c) et leur longueur vaut 1.5 cm ce qui correspond à un ISL de 10 GHz. Dans le cas de ces plus petites demi-cavités, le miroir est fixé à la monture de la lentille asphérique et se trouve donc à l'intérieur de la chambre à vide. En l'état, ce montage ne permet pas de contrôler la longueur de la demi-cavité ni l'angle du miroir. Pour palier à ce dernier problème, on peut utiliser le système $4f$ pour faire en sorte que les faisceaux émis par l'émetteur et collimatés par la lentille à forte ouverture numérique soient rétro réfléchis avec une incidence normale au miroir de la demi-cavité.

Dans ce qui suit, est décrit comment mesurer la modification du temps de vie de nos échantillons, tout d'abord lorsque l'excitation est continue et enfin lorsque l'excitation est pulsée.

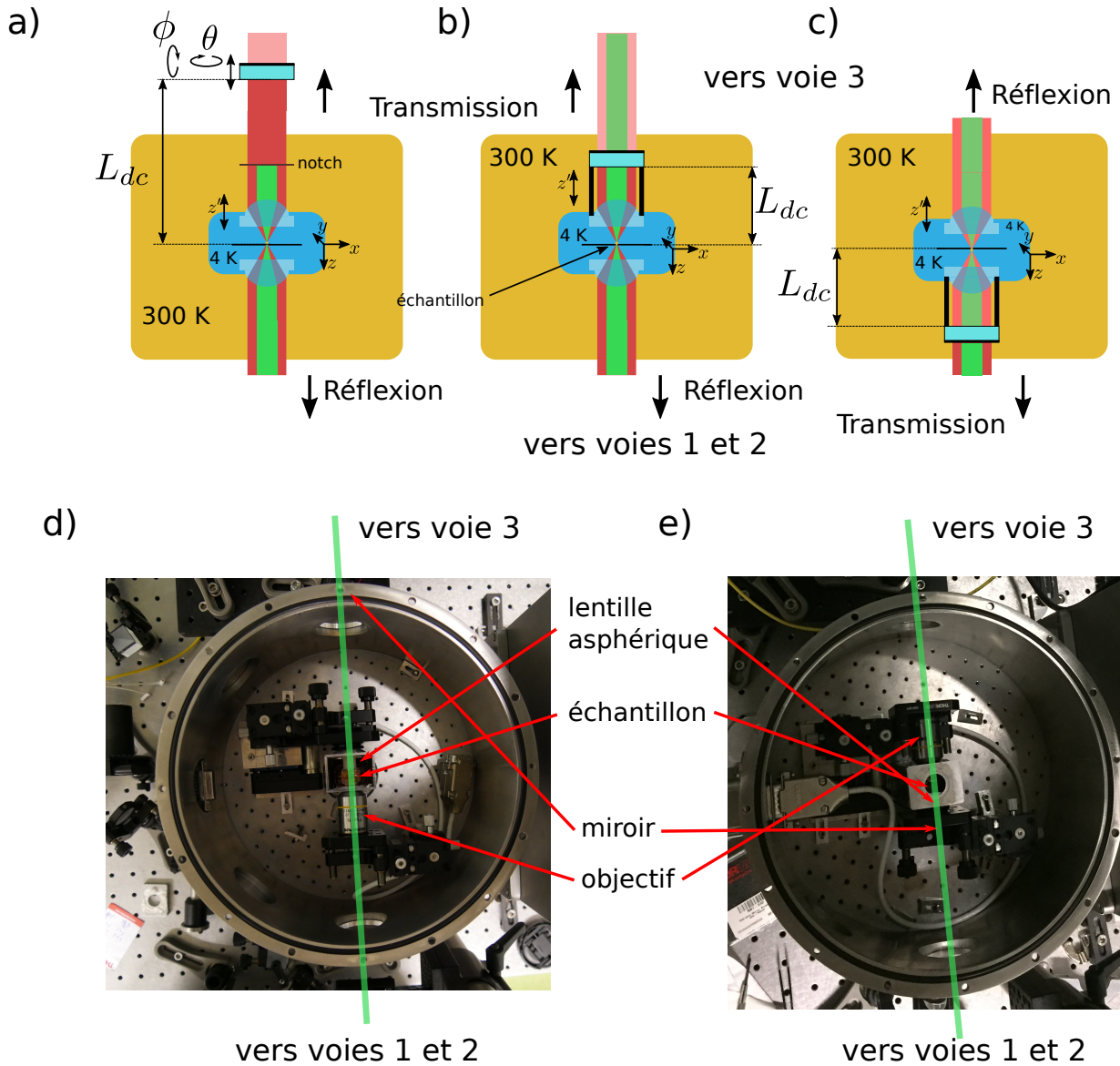


FIGURE 4.1 – Schémas des différents montages de demi-cavité intégrés au microscope confocal. a) Le miroir de la demi-cavité est situé à l'extérieur du cryostat. Il réfléchit la PL du côté du microscope confocal en réflexion. La demi-cavité mesure environ 15 cm. b) Le miroir est fixé à la monture de la lentille de la demi-cavité. Il est donc à l'intérieur du cryostat. Il réfléchit la PL du côté du microscope confocal. La demi-cavité mesure environ 1.5 cm. c) Même montage à la différence près que le miroir réfléchit la PL en direction de la voie 3 qui permet de collecter la PL de l'autre côté du cryostat, en transmission de l'échantillon. d) Photo du dispositif correspondant au schéma a). e) Photo du dispositif correspondant au schéma c).

4.2 Mesure de la modification du temps de vie d'un émetteur de la matière condensée sous excitation continue

La première méthode pour mesurer la modification du temps de vie à laquelle on a pensé s'inspire du travail de l'article [2]. L'idée est de mesurer un signal de PL relatif aux populations dans l'état excité et d'observer une dépendance à la position du miroir, c'est-à-dire à la taille de la demi-cavité sous excitation continue. La figure 4.2 montre le schéma de niveaux et les canaux de désexcitation spontanée possibles. a est l'état fondamental et b l'état excité. Les populations dans l'état a et l'état b sont notées ρ_{aa} et ρ_{bb} . L'excitation non-résonante permet de transférer les populations de l'état a à l'état b avec un taux noté P_v dépendant de la puissance du laser. Une fois dans l'état excité, la désexcitation peut avoir lieu via la bande de phonons (PSB) avec un taux Γ_{PSB} ou via la ZPL avec un taux $\tilde{\Gamma}_{ZPL}$ qui dépend de la présence et de la taille de la demi-cavité. Le taux de désexcitation spontanée total s'écrit

$$\tilde{\Gamma} = \tilde{\Gamma}_{ZPL} + \Gamma_{PSB}.$$

On note Γ et Γ_{ZPL} , les taux de désexcitation spontanée et de désexcitation spontanée sur la ZPL en espace libre.

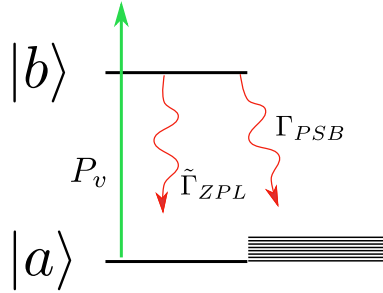


FIGURE 4.2 – Schéma d'un système à deux niveaux de la matière condensée permettant de décrire l'effet de la modification du taux de désexcitation spontanée sur la ZPL.

Les populations dans l'état excité ρ_{bb} dépendent du taux de désexcitation spontanée comme le montre les équations de taux :

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{bb} = P_v \rho_{aa} - \tilde{\Gamma} \rho_{bb} \\ \rho_{aa} + \rho_{bb} = 1. \end{cases} \quad (4.2)$$

Dans l'état stationnaire ($\dot{\rho}_{bb} = 0$), on obtient :

$$\rho_{bb} = \frac{P_v}{\tilde{\Gamma} + P_v}. \quad (4.3)$$

Le taux de PL est proportionnel à cette quantité qui dépend bien du taux de désexcitation spontanée. Observer la PL sur la ZPL en réflexion de la demi-cavité ne suffit cependant pas. En effet, la modulation du signal lorsque l'on fait varier la position du miroir correspond aux franges d'interférences entre le rayonnement émis vers le miroir et rétro-réfléchi et le rayonnement émis directement vers le détecteur. Si la demi-cavité n'est pas alignée de manière optimale, ce recouvrement peut avoir lieu au sein de la fibre monomode dans laquelle la PL en réflexion est couplée et et l'observation de franges d'interférences qui

sont dues à des interférences classiques ne permet de conclure à une modification du taux de désexcitation spontanée. L'observation de ces interférences est un pré-requis à l'observation de la modification du temps de vie mais n'est pas suffisante. Ainsi, il faut aussi observer la modification du taux de PL dans un mode qui n'est pas modifié par la présence de la demi-cavité. Dans l'article [2], cet autre mode est la transition à 650 nm, le taux de désexcitation étant modifié sur la transition à 493 nm comme décrit au premier chapitre. Dans cette expérience, c'est le miroir de la demi-cavité qui sert à séparer ces deux canaux de désexcitation. Nos émetteurs présentent une bande de phonons. Le taux de désexcitation sur cette bande n'est pas modifié par la présence de la demi-cavité. En effet, la longueur de cohérence des photons émis sur la PSB est beaucoup plus petite que la taille de la demi-cavité. Cela est dû au très court temps de vie des niveaux vibrationnels dans lesquels le système se désexcite. On pourrait par exemple mesurer comment le taux de PL sur la PSB varie en fonction de la position du miroir en coupant la ZPL avant le détecteur à l'aide d'un filtre passe haut. Ce signal n'interfère pas et est bien proportionnel aux populations de l'état excité. Ce n'est pas la solution que nous avons retenue pour une raison que nous expliciterons par la suite. Comme nous le verrons, cette solution n'est pas viable en présence de plusieurs émetteurs et d'élargissement homogène.

Nous pourrions aussi collecter la PL émise perpendiculairement à l'axe de la demi-cavité mais l'utilisation de lentilles à forte ouverture numérique nous en empêche pour des questions d'encombrement. Il faudrait alors faire un compromis sur la quantité de PL couplée à la demi-cavité.

La solution qui nous avons retenue est de mesurer le taux de PL sur la ZPL en transmission du miroir. Pour ce faire on utilise un miroir qui n'est pas parfaitement réfléchissant. En effet, le rayonnement qui traverse le miroir n'interfère pas a priori au sein de la demi-cavité, le taux de photons détecté en transmission est bien proportionnel aux populations dans l'état excité. On note R la réflectance du miroir. On peut montrer en reprenant le calcul de la modification du temps de vie d'un dipôle en demi-cavité du chapitre 1 et en prenant un miroir de réflectance R que cette fois-ci :

$$\tilde{\Gamma}_{ZPL} = \Gamma_{ZPL} \left(1 + \sqrt{R}\epsilon \cos \Phi \right), \quad (4.4)$$

où ϵ est défini au chapitre 1 et est relatif à la proportion de rayonnement rétroréfléchi par le miroir.

À partir de l'équation 4.3, on peut écrire le contraste des modulations du taux de PL détecté en transmission :

$$C = \frac{\max(\rho_{bb}) - \min(\rho_{bb})}{\max(\rho_{bb}) + \min(\rho_{bb})}, \quad (4.5)$$

où

$$\max(\rho_{bb}) = \frac{P_v}{\Gamma_{ZPL} \left(1 - \sqrt{R}\epsilon \right) + \Gamma_{PSB} + P_v}$$

et

$$\min(\rho_{bb}) = \frac{P_v}{\Gamma_{ZPL} \left(1 + \sqrt{R}\epsilon \right) + \Gamma_{PSB} + P_v}.$$

La figure 4.3-a) montre l'évolution du signal en réflexion et en transmission en fonction de la phase relative induite par la demi-cavité Φ . On choisit un facteur $\sqrt{R}\epsilon$ correspondant à une ouverture numérique de 0.77 et à un dipôle perpendiculaire à l'axe optique. Le facteur

de Debye-Waller est fixé à 0.5 ce qui correspond bien à la quantité de PL émise sur la transition la plus lumineuse, la transition C du centre SiV⁻ [6].

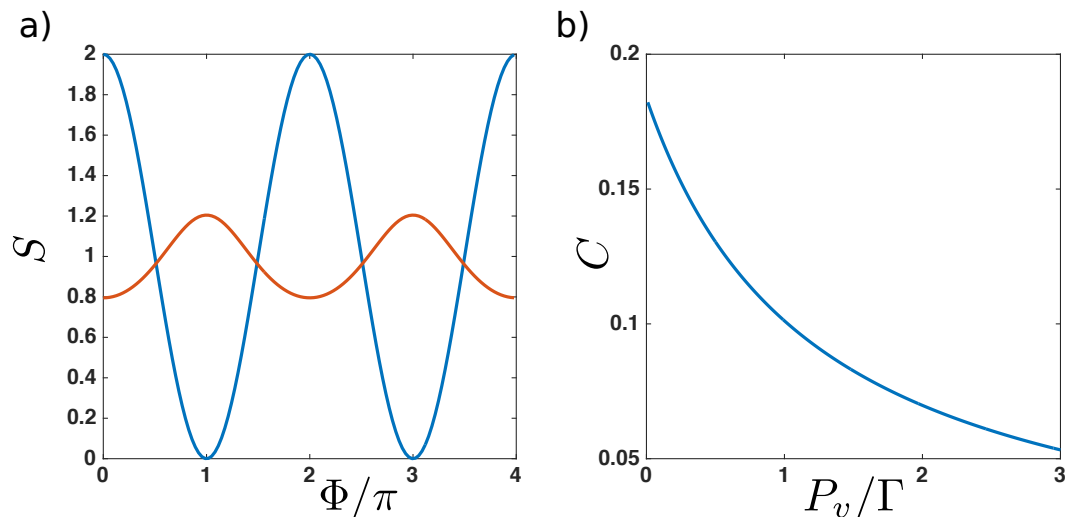


FIGURE 4.3 – a) En bleu, franges d'interférences mesurées en réflexion lorsque la phase accumulée lors d'un aller retour dans la demi-cavité Φ varie. En rouge, taux de photons normalisé détecté en transmission pour $\sqrt{R}\epsilon = 0.45$, $\alpha_{DW} = 0.5$ et $\Omega_v/\Gamma = 0.1$. b) Contraste en fonction de la puissance d'excitation.

Le contraste est maximisé lorsque P_v est le plus petit possible. Il faut donc trouver un compromis entre bon contraste et rapport signal sur bruit.

Dans ce qui suit, on note m_{dc} , la modulation du signal engendrée par la présence de la demi-cavité. Afin de faciliter les calculs, on fait l'hypothèse que l'on a, que ce soit en transmission ou en réflexion de la demi-cavité, le signal de l'émetteur de la demi-cavité qui s'écrit :

$$S_{dc}(k) \propto \frac{1}{2} (1 + 2m_{dc} \cos(2kL_{dc})). \quad (4.6)$$

où k est le nombre d'onde du rayonnement et L_{dc} la longueur de la demi-cavité. En réflexion, si la moitié de la PL provient de l'émission qui est directement couplée dans la fibre et l'autre moitié correspond au rayonnement couplé dans la fibre après réflexion sur le miroir de la demi-cavité, m_{dc} vaut 0.5 et l'expression de l'équation 4.6 est exacte. En transmission, si l'émetteur est bien au point focal de la demi-cavité, m_{dc} vaut $\sqrt{R}\epsilon/2$.

4.2.1 Problème : réflexion sur le substrat et interférences

La modulation du taux de photons détecté en transmission peut en réalité provenir d'un phénomène d'interférences. En effet, la PL peut se réfléchir sur le substrat de quartz³ après une première réflexion sur le miroir de la demi-cavité comme cela est représenté sur la figure 4.4. Ainsi, il y a en transmission interférences entre la PL qui est directement transmise à travers le miroir et celle qui a fait un aller-retour entre le miroir et le substrat de quartz. La modulation du signal causée par cet effet est en phase avec la modulation due à la modification de la population de l'état excité. En effet, la phase accumulée pendant

3. ou le diamant s'il s'agit d'un émetteur niché dans un diamant massif.

l'aller-retour vaut $\Phi' = 2\pi + 2kL_{dc}$, le terme 2π correspondant aux réflexions sur le miroir et sur le substrat. L'effet de modification du temps de vie peut être faible, il sera alors difficile de pouvoir déterminer l'origine de la modulation du signal.

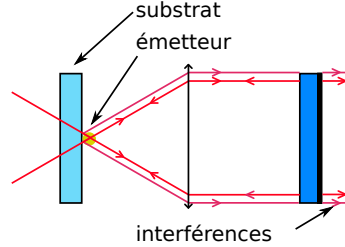


FIGURE 4.4 – Schéma expliquant les interférences en transmission de la demi-cavité.

4.2.2 Cohérence temporelle et sources d'élargissement spectral

Pour le moment, nous avons considéré que le rayonnement de l'émetteur est monochromatique, ce qui n'est pas le cas au regard du temps de vie fini des émetteurs. Pour observer une modification du temps de vie par la demi-cavité, il faut que la longueur de cohérence du rayonnement de l'émetteur soit plus grande que le chemin optique induit par la demi-cavité. La longueur de cohérence d'une source lumineuse de largeur spectrale $\Delta\nu$ en fréquence est usuellement définie telle que

$$L_c = \frac{c}{\Delta\nu}. \quad (4.7)$$

Pour observer des interférences, il faut qu'on ait $L_c > 2L_{dc}$ ce qui revient à dire que l'on doit avoir $\Delta\nu < ISL$. Comme nous l'avons vu au premier chapitre deux sortes d'élargissement interviennent, l'élargissement homogène et l'élargissement inhomogène. Dans ce qui suit, nous allons montrer que nous pouvons observer une modification du temps de vie en présence d'un élargissement inhomogène arbitraire. En revanche, l'élargissement homogène doit être suffisamment petit pour que les photons émis interfèrent au sein de la demi-cavité.

Élargissement homogène

On a vu au premier chapitre que l'élargissement homogène correspond à l'élargissement naturel relatif au temps de vie de l'état excité et au déphasage pur. C'est l'élargissement qui correspond à la largeur spectrale d'un photon émis par l'émetteur. A température cryogénique, on peut espérer observer des émetteurs dont la largeur spectrale est limitée par le temps de vie. On peut alors avoir une représentation temporelle de la condition énoncée précédemment. Lorsque l'émetteur est limité par le temps de vie (noté T_1), on a $\Delta\nu = 1/(2\pi T_1)$. La condition $L_c = c/\Delta\nu > 2L_{dc}$ devient $T_1 > 2L_{dc}/(2\pi c)$. Il faut que le temps de vie de l'émetteur soit supérieur au temps de parcours du photon lorsqu'il fait un aller-retour dans la demi-cavité divisé par 2π . Cela permet a priori de s'assurer que le paquet d'onde émis directement dans l'espace libre et celui émis du côté de la demi-cavité se recouvrent bien temporellement ce qui est nécessaire pour qu'ils puissent interférer.

Par exemple, le temps de vie du centre SiV^- est d'environ 1 ns ce qui correspond à un élargissement homogène de 160 MHz et une longueur de cohérence d'environ 1.9 m. La cavité de 15 cm de longueur et d'1 GHz d'ISL semble convenir. En revanche, si on s'intéresse

au temps d'aller-retour d'un photon dans cette demi-cavité qui vaut $T_{dc} = 2L_{dc}/c = 1$ ns, on remarque qu'il est du même ordre que le temps de vie de l'émetteur. Le recouvrement temporel sera donc loin d'être optimal comme on le verra expérimentalement dans la partie 4.5. On préférera donc dans le futur utiliser des cavités répondant au critère $T_{dc} < T_1$ plutôt qu'au critère de longueur de cohérence ce qui correspond à $L_c > 2\pi \cdot 2L_{dc}$. C'est pourquoi on utilisera la cavité mesurant 1.5 cm pour travailler avec les centres SiV⁻.

C'est ce dernier critère que l'on utilisera en présence de déphasage pur. Il faut nécessairement adapter la taille de la demi-cavité à l'élargissement homogène de notre source pour pouvoir observer un effet ce qui n'est pas nécessaire en présence d'élargissement inhomogène.

Elargissement inhomogène

L'élargissement inhomogène d'un émetteur unique est dû à la diffusion spectrale. Cet élargissement correspond à la distribution des longueurs d'onde des photons émis par l'émetteur. Il s'agit de sauts spectraux. Le temps entre deux sauts spectraux est long devant le temps de vie. Le système interfère bien entre deux sauts spectraux, mais pas forcément de la même manière. La diffusion spectrale est un phénomène dépendant du temps. On peut donc imaginer résoudre ce problème en réalisant des mesures résolues en temps. Malheureusement, la diffusion spectrale peut être très rapide (GHz) devant les temps caractéristiques de nos mesures qui peuvent durer plusieurs minutes.

Dans la partie qui suit, nous montrons comment un filtrage spectral nous permet de réaliser des mesures en présence de diffusion spectrale.

4.3 Mesures en présence d'élargissement inhomogène

Nous ne disposons pas de nanodiamants contenant des émetteurs uniques présentant une diffusion spectrale plus faible que l'ISL. Si l'amplitude de variation de la fréquence de la ZPL est plus grande que l'ISL et que le temps caractéristique séparant deux sauts spectraux est court devant le temps de la mesure, l'effet est moyenné. Pour des centres SiV⁻, cette diffusion spectrale peut atteindre plusieurs dizaines de GHz [5].

Pour passer outre cette dispersion spectrale, on peut filtrer le signal collecté. On pourrait utiliser un filtre dont la bande passante est plus petite que l'ISL de la demi-cavité. On peut donc associer une condition d'interférence à la fréquence centrale du filtre qui elle, ne varie pas dans le temps. On détecterait alors l'émetteur uniquement lorsque la fréquence de sa ZPL est dans la bande passante du filtre. Lorsque la fréquence de la ZPL n'est pas dans la bande passante du filtre, aucun signal n'est observé. Pour améliorer le rapport signal sur bruit, nous avons suivi une autre piste : on utilise un second interféromètre induisant la même différence de marche que la demi-cavité, c'est-à-dire que son ISL est le même que celui de la demi-cavité. Ainsi, l'émetteur est détecté uniquement lorsque la condition d'interférence au sein de la demi-cavité est la même. Cet interféromètre peut être un interféromètre de Michelson ou une cavité Fabry Péro. Ce principe est décrit par la figure 4.5 en prenant une cavité de Fabry-Pérot comme second interféromètre. La transmission et la réflexion de la demi-cavité sont tracées en fonction de la longueur d'onde ainsi que le spectre élargi par la diffusion spectrale. Sur la figure 4.5-a), est tracée la transmission de l'interféromètre de Fabry-Pérot lorsqu'il est réglé de manière à transmettre la PL lorsque celle-ci interfère constructivement dans la demi-cavité. L'émetteur est alors détecté lorsque son temps de vie est diminué. En revanche, la figure 4.5-b) correspond au filtrage de la PL par la cavité Fabry-Pérot lorsque celle-ci interfère destructivement au sein de la demi-cavité. Dans ce cas, l'émetteur est détecté lorsque son temps de vie est augmenté. Afin de rendre cet exemple plus lisible, la taille de la demi-cavité choisie est 1 mm. Les demi-cavités utilisées sont 10 voire 100 fois plus grandes. Il faut donc imaginer une figure d'interférence 10 à 100 fois plus resserrée.

On notera qu'étant donné les différences de chemins optiques en jeu, on ne modifie pas significativement l'ISL lorsque l'on fait varier la longueur des bras d'un des interféromètres sur quelques longueurs d'onde.

Ce filtrage nous permet alors d'utiliser des ensembles d'émetteurs plutôt que des émetteurs uniques pour augmenter le rapport signal sur bruit. En effet, cette technique nous permet de la même manière que pour la diffusion spectrale de nous affranchir de l'élargissement inhomogène causé par l'inhomogénéité des contraintes du cristal. Lorsque l'ISL de la demi-cavité et celui de l'interféromètre sont les mêmes, la condition d'interférences (constructives ou destructives) est la même pour tous les émetteurs dont la PL est transmise par l'interféromètre. Autrement dit, l'effet de la demi-cavité est le même pour tous les émetteurs détectés en sortie de l'interféromètre. Utiliser un ensemble d'émetteurs permet d'augmenter le signal que l'on peut mesurer.

La demi-cavité que nous avons le plus étudiée est celle mesurant 15 cm (cf. 4.1). Dans ce cas là, l'interféromètre utilisé est un interféromètre de Michelson. Dans la partie qui suit, est calculé le signal en sortie de l'interféromètre de Michelson.

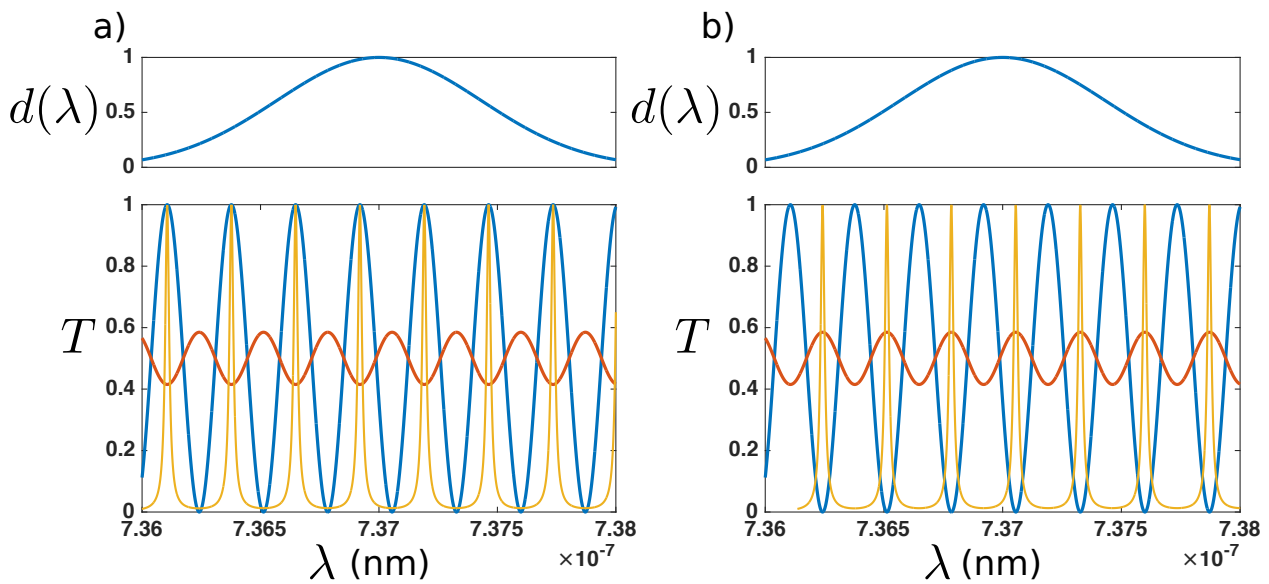


FIGURE 4.5 – Sont représentés en haut, le spectre d'émission de l'émetteur élargi par la diffusion spectrale. En bas, est représenté la fonction de transfert de la demi-cavité en réflexion en bleu et en transmission en rouge. En jaune est représentée la transmission d'un second interféromètre qui s'apparente ici à une cavité Fabry-Pérot de même intervalle spectral libre que la demi-cavité. a) Le second interféromètre sélectionne un émetteur lorsque l'onde émise a une longueur d'onde correspondant à une interférence constructive au niveau de l'émetteur. Une diminution du temps de vie est observée en sortie du second interféromètre. b) Dans ce second exemple, le second interféromètre permet la détection d'un émetteur uniquement si l'interférence est destructive. Un allongement du temps de vie sera observé.

4.3.1 Filtrage par un interféromètre de Michelson

On peut écrire la fonction de transfert de la demi-cavité correspondant à l'équation 4.6

$$T_{dc}(k) = \frac{1}{2} (1 + 2m_{dc} \cos(2kL_{dc}))$$

où L_{dc} est la taille de la demi-cavité et m_{dc} , le facteur de modulation. Si on mesure en réflexion, ce facteur de modulation est lié au recouvrement entre le champ rayonné directement vers le coupleur et celui rayonné vers la demi-cavité et rétroréfléchi par le miroir. En transmission, ce facteur correspond à la modulation des populations dans l'état excité due à la modification du temps de vie. La fonction de transfert de l'interféromètre de Michelson est donnée par :

$$T_M(k) = \frac{1}{2} (1 + \cos(2kL_M))$$

où L_M est la longueur du Michelson.

On suppose que l'élargissement inhomogène suit une loi gaussienne :

$$d(k) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.8)$$

où σ est l'écart type en nombre d'onde de cet élargissement et k_0 est la valeur centrale du nombre d'onde de la distribution. On rappelle $k = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu/c$.

En posant $L_{dc} = L_M + l$, on peut écrire le signal détecté par la photodiode en sortie de l'interféromètre de Michelson :

$$S(l) \propto \frac{1}{4} \int_0^\infty \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2\sigma^2}} (1 + \cos(2kL_M)) (1 + 2m_{dc} \cos(2k(L_M + l))) dk \quad (4.9)$$

En utilisant $\int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} \cos(kx) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{k^2}{4a}}$ et en transformant les produits de cosinus en sommes, on trouve :

$$S(l) \propto \frac{1}{4} \left[1 + \cos(2k_0L_M) e^{-2L_M^2\sigma^2} + 2m_{dc} \cos(2k_0(L_M + l)) e^{-2(L_M+l)^2\sigma^2} + m_{dc} \cos(2k_0l) e^{-2l^2\sigma^2} + m_{dc} \cos(2k_0(2L_M + l)) e^{-2(2L_M+l)^2\sigma^2} \right]. \quad (4.10)$$

On peut raisonnablement faire l'hypothèse que $L_M^2\sigma^2 \gg 1$. En effet, pour une source lumineuse dont l'écart type de la largeur spectrale vaut 1 nm émettant à 740 nm et pour une longueur de Michelson de 1.5 cm, on trouve $L_M\sigma = 1920$. En revanche, lorsque la longueur de cohérence de la lumière émise est de l'ordre de grandeur de la taille des interféromètres, on ne peut plus négliger les termes faisant apparaître L_M^2 dans l'exponentielle. Ce n'est pas le cas qu'on étudie ici car dans ces conditions, il n'est plus nécessaire de filtrer avec un second interféromètre. La transmission à travers les deux interféromètres lorsque la longueur de cohérence correspondant à la distribution $d(k)$ est très petite devant la taille des interféromètres s'écrit donc :

$$S(l) \propto \frac{1}{4} \left(1 + m_{dc} \cos(2k_0l) e^{-2l^2\sigma^2} \right). \quad (4.11)$$

Tant que l reste très petit devant σ , des franges d'interférences sont observées lorsque l est balayée. Le contraste de ces franges vaut m_{dc} . Lorsque $l = 0$, on dit que les deux interféromètres sont au contact optique. En réflexion, la valeur maximale de m_{dc} est 0.5. Le contraste maximum vaut donc 50 %.

Pour observer un tel contraste, il faut être proche du contact optique. Ainsi, pour mesurer un contraste d'au moins 1% avec une source lumineuse centrée à 740 nm et dont l'écart type de la largeur spectrale vaut 1 nm, il faut que l soit inférieure à environ 1/10 mm. Si l'écart type vaut 10 nm, l doit être inférieure à environ 1/100 mm. On ne peut donc pas imaginer monter les deux interféromètres et mesurer un contraste lorsque l'on fait varier la position du miroir de la demi-cavité sur quelques longueurs d'onde. Pour que l'on ait un bon contraste, il faut que l soit petit devant la longueur de cohérence de la source lumineuse. La figure 4.6-a) montre le signal en sortie du Michelson pour deux sources lumineuses de longueur d'onde centrale 740 nm et d'écart type en longueur d'onde 1 nm (en bleu) et 10 nm (en rouge). Ces distributions spectrales sont reproduites sur la figure 4.6-b). Il faut donc mettre en place un protocole permettant d'accorder les deux interféromètres, c'est-à-dire atteindre le contact optique.

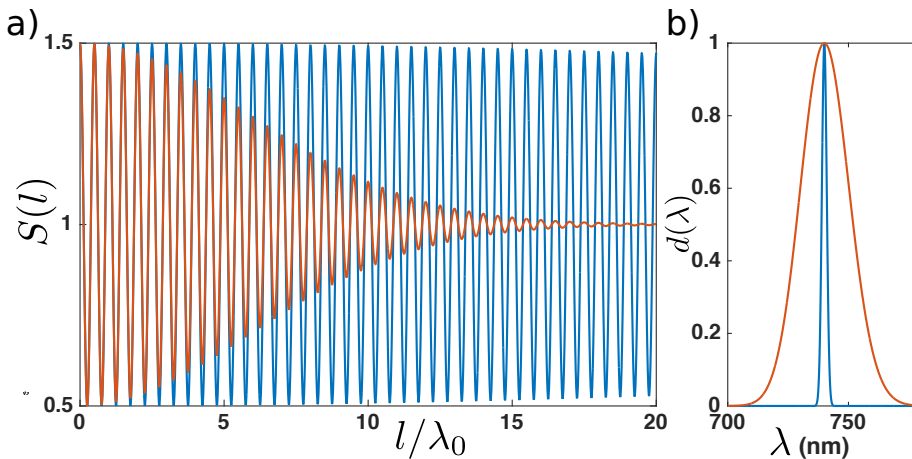


FIGURE 4.6 – a) Signal en transmission de l'interféromètre de Michelson pour deux sources lumineuses de largeurs spectrales différentes. b) Distributions spectrales des deux sources lumineuses en jeu centrées en $\lambda_0 = 740$ nm. En rouge $\sigma_\lambda = 10$ nm et en bleu $\sigma_\lambda = 1$ nm.

Procédure permettant d'accorder les deux interféromètres

Pour accorder les deux interféromètres, nous connectons la sortie de l'interféromètre de Michelson à l'entrée du spectromètre. Le spectre a la forme :

$$I = d(k) (1 + \cos(2kL_M)) (1 + 2m_{dc} \cos(2k(L_M + l))). \quad (4.12)$$

En linéarisant le produit de cosinus, on trouve :

$$I = d(k) (1 + \cos(2kL_M) + 2m_{dc} \cos(2k(L_M + l)) + m_{dc} \cos(2k(2L_M + l)) + m_{dc} \cos(2kl)). \quad (4.13)$$

La résolution du spectromètre est d'environ 0.05 nm. A 740 nm, la période en λ des trois premiers termes (ceux dépendant de L_M) est beaucoup plus petite que cette résolution. En effet, la période en longueur d'onde du premier terme qui est la plus grande des trois termes vaut 0.03 nm lorsque $L_M = 1.5$ cm et 0.003 nm lorsque $L_M = 15$ cm. Les variations de l'intensité se moyennent donc. Le dernier terme décrit les cannelures observées sur le spectre. On observe des cannelures d'une période supérieure à 0.1 nm lorsque l est inférieur à 5 mm et supérieure à 0.5 mm. On peut espérer raisonnablement monter les deux interféromètres de façon à ce que les longueurs de leurs bras diffèrent de moins d'1 cm. On modifie ensuite pas à pas la longueur du bras du Michelson jusqu'à ce que l'on trouve les cannelures. Une fois un spectre cannelé obtenu, on change la longueur du Michelson afin d'augmenter la période des cannelures jusqu'à ce que le spectre soit plat. Cela veut dire que l est de plus petit que la longueur de cohérence de la source lumineuse. On peut ensuite étudier le signal en le collectant sur une photodiode.

On pourrait en théorie étudier l'effet de modification du temps de vie uniquement à l'aide de l'interféromètre mais le rapport signal sur bruit serait moins bon.

A température ambiante, la principale source d'élargissement est le déphasage pur. La longueur de cohérence des photons émis est donc beaucoup plus petite que la taille de la demi-cavité. C'est pour cela qu'on ne peut pas espérer observer de modification du temps de vie à ces températures. En revanche, le dispositif décrit ici permet de retrouver une figure d'interférence en réflexion. En effet, dans ce cas-là, les interférences sont classiques et il n'est pas fait de distinction entre élargissement homogène et inhomogène dans le traitement effectué si dessus. En revanche, si la longueur de cohérence est plus petite que la distance entre le miroir et l'émetteur, les interférences n'ont pas lieu au niveau du dipôle mais en sortie du second interféromètre. La figure 4.7 donne une interprétation des franges d'interférences observées en sortie du dispositif. Une moitié de photon est émise directement en direction de l'interféromètre de Michelson tandis que l'autre moitié va subir un retard en passant par la demi-cavité. Le quart de photon qui a été émis directement en direction du Michelson et qui est passé par le bras long va interférer avec le quart de photon qui est passé par la demi-cavité et le bras court du Michelson si la différence entre le retard induit par la demi-cavité et celui induit par le Michelson est plus petite que la longueur de cohérence des photons émis. L'APD va donc détecter entre un quart de photon si l'interférence est destructive et trois quarts de photon si l'interférence est constructive. En effet, un huitième de photon correspond à ce qui est transmis de la première moitié de photon en passant par le bras court de Michelson et un autre huitième de photon correspond à ce qui est transmis de la seconde moitié de photon en passant par le bras long du Michelson. On retrouve bien là les 50 % de contraste maximum calculé auparavant.

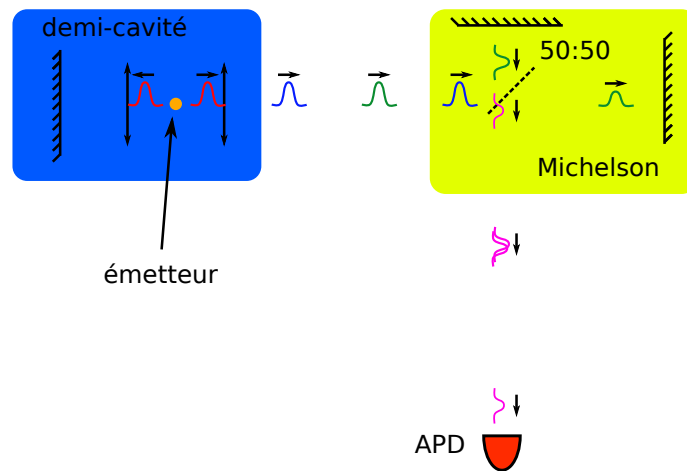


FIGURE 4.7 – Schéma donnant une interprétation des interférences à température ambiante. La première étape correspond au paquet d'onde en rouge, un photon est émis. Une moitié se dirige directement vers l'interféromètre de Michelson tandis que la seconde moitié se dirige vers le miroir. En bleu, une moitié de photon suit l'autre avec un retard induit par la demi-cavité. En vert, la première moitié est séparée en deux quarts par le Michelson. En rose, les deux moitiés de photons sont passées par l'interféromètre de Michelson. Le quart de photon correspondant à la première moitié qui est passé par le bras long du Michelson a interféré avec le quart de photon correspondant à la seconde moitié qui est passé par le bras court du Michelson. En fonction de la nature de l'interférence, ils sont redirigés vers le détecteur ou vers la demi-cavité. Deux huitièmes de photon sont toujours transmis par le système. Le détecteur détecte au moins un quart du photon si l'interférence est destructive et au plus trois quarts de photon si l'interférence est constructive. On retrouve ainsi le contraste de 50%.

Dans la procédure expérimentale, nous commençons par essayer d'observer ces interférences classique à température ambiante ce qui est une condition nécessaire pour mesurer par la suite, une modification du temps de vie à température cryogénique.

Exemple expérimental avec des couches minces de centres SiV⁻

Nous avons réalisé ce réglage en utilisant un échantillon original. Il s'agit d'un diamant synthétisé de façon à ce qu'une couche très fine de centres SiV soit incorporée dans le cristal. Pour réaliser une telle synthèse, une couche de silicium d'une dizaine de nm est évaporée à la surface d'un diamant CVD. Une reprise de croissance CVD est ensuite effectuée. Les atomes de silicium déposés à la surface du diamant sont gravés et immédiatement incorporés dans le cristal. Comme nous allons le voir, cela forme une couche très fine et très dense en centres SiV. La figure 4.8 résume les différentes étapes de cette croissance. Ces échantillons ont été réalisés par Alexandre Tallaire au LSPM.

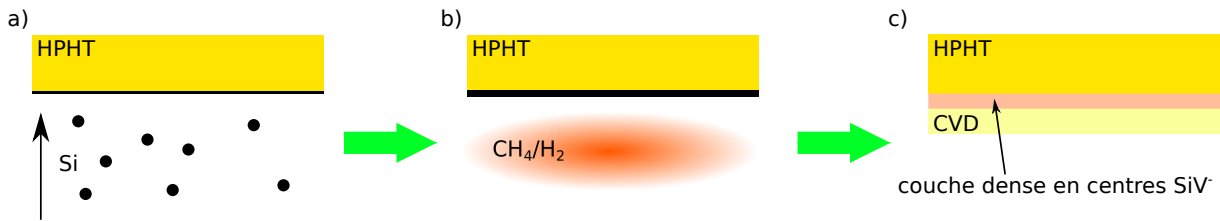


FIGURE 4.8 – Principe de la synthèse de couches minces denses en centre SiV⁻. a) Première étape, une couche mince de silicium est déposée par évaporation sur un substrat de diamant. b) Deuxième étape, une croissance par CVD est réalisée sur la surface couverte de silicium. c) On obtient un diamant dans lequel une couche fine dense en centres SiV⁻ est présente.

Celui que nous utilisons correspond à un dépôt de 10 nm de silicium sur un diamant poli des deux côtés ce qui nous permet de travailler en transmission. Cet échantillon est placé dans notre montage expérimental en utilisant la configuration de la figure 4.1-a). La PL des centres SiV⁻ est collectée en réflexion de la demi-cavité et les mesures sont effectuées à température ambiante. Des spectres de PL enregistrés en sortie de l'interféromètre de Michelson sont représentés sur la figure 4.9. La longueur d'un des bras du Michelson est modifiée de façon reproductible à l'aide d'une platine de translation motorisée⁴. La position x correspond à la commande de cette platine. Le premier spectre est enregistré en bloquant un des bras de l'interféromètre afin de connaître le spectre de PL des émetteurs sans interférence. Sur le second, des cannelures apparaissent. Cela veut dire que l'on n'est plus très loin du contact optique. Plus on s'approche du contact optique, plus la période des cannelures augmente. Dans le contexte expérimental de la figure 4.9, on s'est arrêté une fois que les cannelures avaient disparu. On les aurait retrouvées en continuant de déplacer le miroir dans la même direction.

Une fois le contact optique atteint, on connecte la sortie de l'interféromètre de Michelson à une photodiode à avalanche. On peut ainsi observer les franges d'interférences correspondantes et mesurer m_{dc} comme le montre la figure 4.10. Pour construire cette figure, on enregistre le taux de photons détectés par l'APD en sortie du Michelson alors que la position du miroir de la demi-cavité est modulée. Pour ce faire, la cale piézoélectrique permettant de contrôler la position du miroir est commandée par une tension périodique triangulaire. Sur la figure, le taux de PL est représenté sur une période de ce signal. Le miroir de la demi-cavité fait donc un aller-retour.

Le contraste observé ici est de l'ordre de 5-6 %. Ce contraste obtenu en réflexion de la demi-cavité est beaucoup plus faible que celle à laquelle on pourrait s'attendre, idéalement 50 %. Cela vient de l'étalement spatial des émetteurs au sein de la matrice de

4. PI M-111.1VG

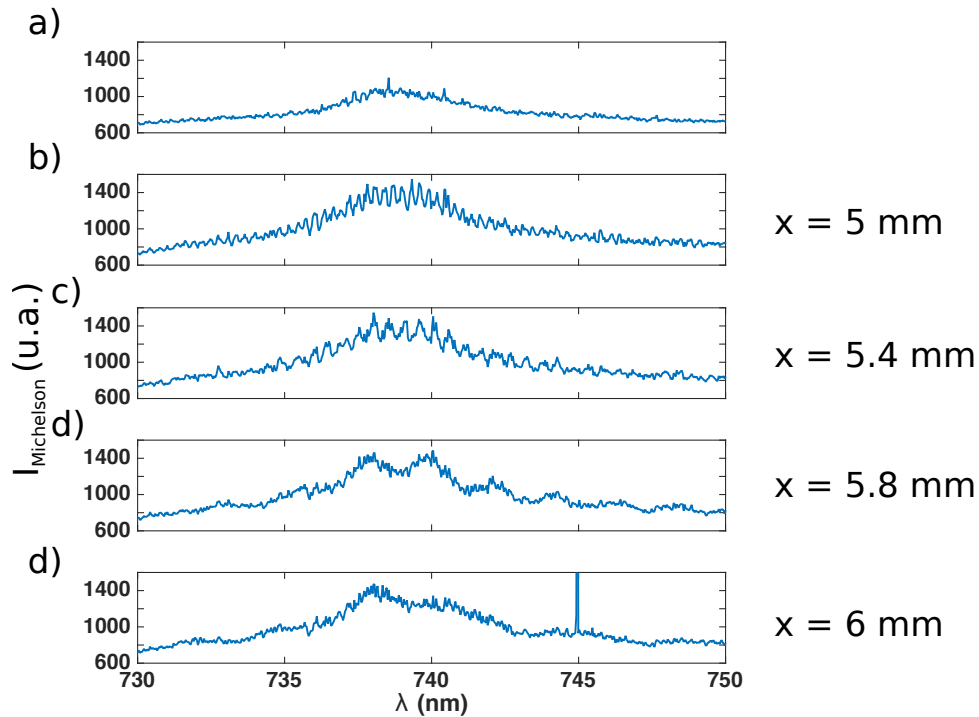


FIGURE 4.9 – a) Spectres de PL de l'échantillon. Spectres de PL en fonction de la position du miroir de l'interféromètre de Michelson enregistrés en sortie de cet interféromètre. b) $x = 5$ mm, c) $x = 5.4$ mm, d) $x = 5.8$ mm et e) $x = 6$ mm. La position x correspond à la commande de la platine de translation motorisée sur laquelle est fixé un des miroirs de l'interféromètre de Michelson.

diamant. Nous expliquerons en détail cette perte de contraste dans la partie 4.4. Malgré cela, ces échantillons semblent prometteurs pour observer une modification du temps de vie : un autre échantillon a été synthétisé en utilisant cette méthode et une très faible quantité de silicium. La figure 4.11 montre un spectre de PL de cet échantillon réalisé en utilisant le réseau ayant la meilleure résolution (1800 l/mm). On observe une forêt de pics très fins sur une plage d'une dizaine de nm. On ne peut donc pas estimer leur largeur car la résolution du spectromètre n'est pas suffisante. Pour estimer convenablement la largeur de ces pics, il faudrait réaliser des mesures de PLE. Cela nous laisse espérer que pris individuellement, la longueur de cohérence des photons émis par les centres colorés est suffisante pour leur permettre d'interférer au sein de la demi-cavité conduisant à une modification du temps de vie. On peut raisonnablement estimer que chaque pic correspond à un centre unique. Si différents pics peuvent être observés à différentes longueur d'onde, cela est dû à l'inhomogénéité de la contrainte [4].

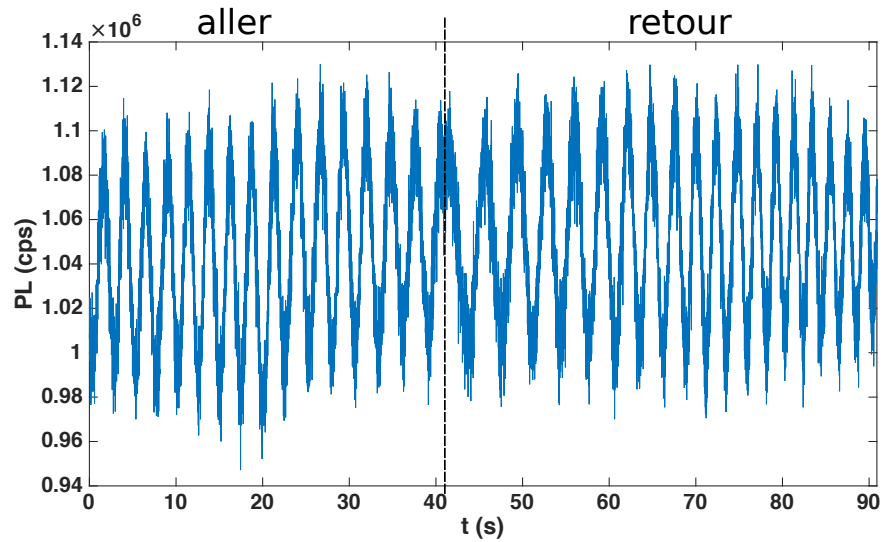


FIGURE 4.10 – Taux de photons détecté en sortie de l'interféromètre de Michelson en fonction du temps alors que la position du miroir varie et effectue un aller-retour.

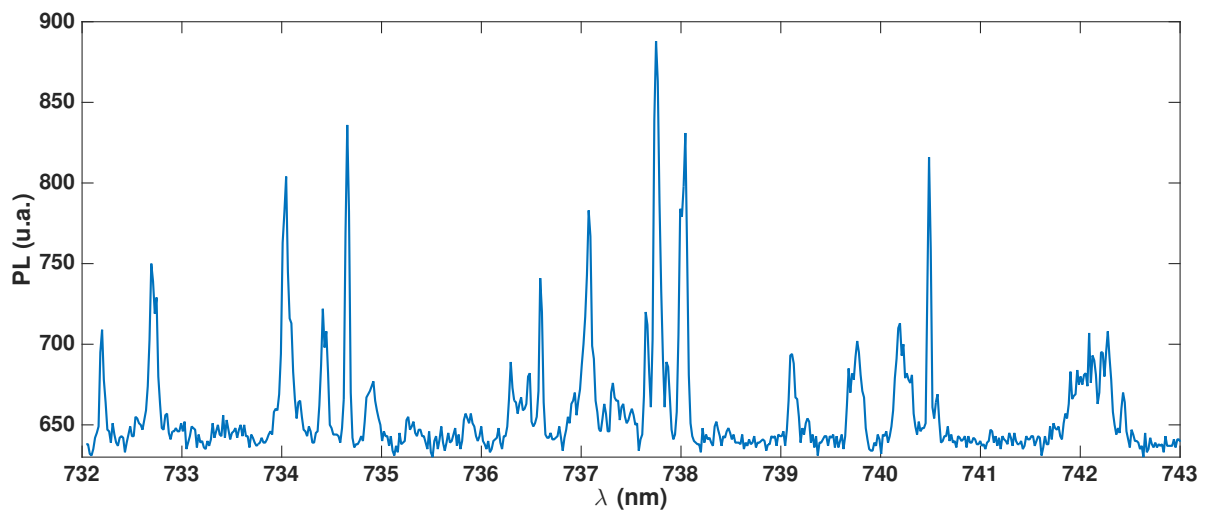


FIGURE 4.11 – Spectre de PL d'une couche mince de SiV. La densité de traits du réseau utilisée est 1800 1/mm.

Malgré ces propriétés prometteuses, ces échantillons ne peuvent pas nous permettre d'observer une modification du temps de vie en l'état. En effet, la couche de SiV se trouve à une profondeur de quelques microns sous l'interface air-diamant. Ainsi, la quantité de PL qui est extraite du cristal et qui est collectée par la lentille de la demi-cavité est très faible ce qui conduit à un ϵ très petit. Pour palier à ce problème, il faut faire en sorte que la direction des faisceaux issus des émetteurs aient une incidence normale à l'interface entre le diamant et le vide. Pour ce faire, nous envisageons de graver des lentilles à immersion solide [3] en utilisant un faisceau d'ions focalisé. Cette solution est schématisée sur la figure 4.12-a). Nous avons débuter une collaboration dans ce sens avec le groupe de Christoph Becher. Une autre solution est de réaliser la synthèse, c'est-à-dire évaporer une couche mince de silicium puis faire une croissance CVD, sur la surface plane d'une demi-sphère de diamant de 1 mm de rayon disponible dans le commerce et dont nous avons fait l'acquisition [7]. Cette solution est schématisée sur la figure 4.12-b). Cette croissance pourra être réalisée une fois que la technique mise au point par A. Tallaire sera bien contrôlée.

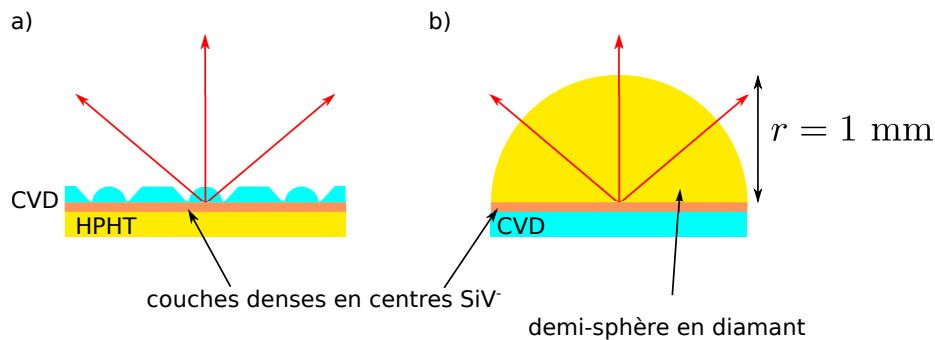


FIGURE 4.12 – Deux solutions aux réflexions totales internes à l'interface entre le diamant et le vide : a) Des lentilles à immersion solide sont gravées à la surface du diamant par un faisceau d'ions focalisé. b) La croissance de la fine couche de diamant dense en centres SiV⁻ est réalisée sur la surface plane d'une demi-sphère de diamant.

Utilisation du filtrage d'un ensemble élargi inhomogènement pour s'affranchir du problème des réflexions à l'interface.

Lors de nos différents essais, nous avons pu observer une modulation du signal en transmission à température ambiante, ce qui ne peut être attribué à une modification du temps de vie, la longueur de cohérence des photons émis étant alors plus courte que la longueur de la demi-cavité. Ceci est dû à un phénomène d'interférence classique : en transmission de la demi-cavité le rayonnement directement transmis et celui transmis après réflexion sur le substrat interfère comme cela est décrit précédemment dans la partie 4.2.1 . Les figures 4.13-1. expliquent comment s'affranchir de ce problème. Si les émetteurs sont situés à une distance suffisante de l'interface comme c'est le cas pour le schéma de la figure 4.13-1.-b), l'interféromètre de Michelson ne permettra pas de retrouver des franges d'interférences à la fois pour un chemin optique correspondant à la distance entre l'émetteur et le miroir et pour le chemin optique correspondant à la distance entre l'interface et le miroir. On peut ainsi faire en sorte que la modulation ne corresponde qu'à l'effet désiré, ici la modification du temps de vie. Plus l'élargissement spectral σ est élevé, moins la distance entre l'émetteur et l'interface a besoin d'être grande pour pouvoir séparer les deux effets. En effet, étant donné l_{ei} la distance entre l'émetteur et l'interface, c'est le terme $e^{-2l_{ei}^2\sigma^2}$ qui caractérise le contraste des interférences entre le rayonnement transmis et le rayonnement transmis après réflexion à l'interface lorsque l'interféromètre de Michelson est accordé de façon à maximiser le contraste de la modulation induite par la modification du temps de vie. La figure 4.13-2. représente le contraste des franges d'interférences dues à la réflexion à l'interface pour trois élargissement spectraux différents en fonction de la distance entre les émetteurs et l'interface. On considère que l'interféromètre de Michelson et la demi-cavité sont au contact optique concernant les interférences ayant lieu au niveau des émetteurs, autrement dit que le chemin optique entre l'émetteur et le miroir de la demi-cavité et celui induit par l'interféromètre de Michelson sont égaux. Le substrat choisi pour l'exemple est une plaque de quartz d'indice $n = 1.55$ et les distributions spectrales sont des gaussiennes d'écart types en longueur d'onde, $\tilde{\sigma}_{\lambda 1} = 2$ nm, $\tilde{\sigma}_{\lambda 2} = 1$ nm et $\tilde{\sigma}_{\lambda 3} = 5$ nm. On rappelle que $\sigma = (2\pi/\lambda_0^2) \tilde{\sigma}_\lambda$. On a choisi $\lambda_0 = 740$ nm.

Au cours de ma thèse, nous avons essayé de réaliser ce système en collant une demi-bille de silice d'un millimètre de diamètre sur une plaque de quartz épaisse sur laquelle étaient déposés des nanodiamants. Comme le montrent les courbes tracées sur la figure 4.13-2., un tel diamètre est largement suffisant pour annuler l'effet de ces réflexions en sortie du Michelson. Malheureusement, le ciment optique utilisé pour coller la demi-bille réagissait lorsque le laser vert était focalisé pour exciter les nanodiamants situés entre la demi-bille et la plaque de quartz. Il devenait alors très photoluminescent et il n'était plus possible d'observer la photoluminescence des centres colorés du diamant.

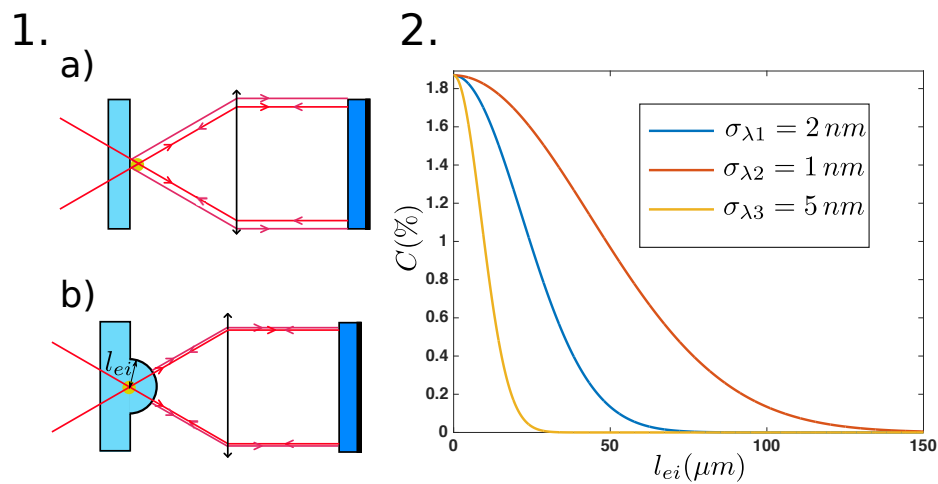


FIGURE 4.13 – 1. Schémas expliquant comment faire en sorte que les réflexions sur le substrat et l'émetteur ne soient pas au même endroit permet de s'affranchir des interférences dues à ces réflexions en transmission. a) Les réflexions se font là où est situé l'émetteur. Elles peuvent interférer avec le rayonnement directement transmis par le miroir et polluer le signal en sortie de l'interféromètre de Michelson. b) L'émetteur n'étant pas situé à l'interface, les réflexions ont lieu en amont et n'interfèrent donc pas en sortie de l'interféromètre de Michelson. 2. Contraste des franges d'interférences dues à la réflexion à l'interface pour trois élargissement spectraux différents en fonction de la distance entre les émetteurs et l'interface. Le contact optique entre les émetteurs est réalisé pour les interférences localisées au niveau de l'émetteur. Le substrat choisi pour l'exemple est une plaque de quartz d'indice $n = 1.55$.

4.4 Mesure de la cohérence spatiale d'une source étendue

Jusque-là, nous avons considéré la source comme ponctuelle. Or, les émetteurs d'un ensemble ne se situent pas tous au même endroit. Pour prendre en compte cet effet, on note $d_{long}(l)$ la densité des émetteurs selon l'axe optique. On fait l'hypothèse que la longueur d'onde d'émission et la position de l'émetteur ne sont pas corrélées. Le signal collecté en sortie du Michelson est la somme des contributions de tous les émetteurs. Il s'écrit donc :

$$S_2(l) \propto \int_{-\infty}^{\infty} d_{long}(l') S(l-l') dl', \quad (4.14)$$

où $S(l)$ est définie par l'équation 4.11. C'est un produit de convolution.

Lorsque la distribution spatiale des émetteurs est une gaussienne, on peut trouver une expression analytique de $S_2(l)$. La distribution s'écrit :

$$d_{long}(l) = \frac{1}{\tilde{\sigma}_l \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{l^2}{2\tilde{\sigma}_l^2}}.$$

$\tilde{\sigma}_l$ est l'écart-type de cette distribution, le tilde signifiant que cette fois-ci, cette grandeur est homogène à une longueur contrairement à σ qui est homogène à l'inverse d'une longueur.

$$S_2(l) \propto \frac{1}{4} \left(1 + \frac{\epsilon}{\sqrt{2 \left(\frac{1}{2\tilde{\sigma}_l^2} + 2\sigma^2 \right)} \tilde{\sigma}_l} e^{-2l^2\sigma^2 \left(1 - \frac{2\sigma^2}{2\tilde{\sigma}_l^2 + 2\sigma^2} \right)} e^{-\frac{k_0^2}{2\tilde{\sigma}_l^2 + 2\sigma^2}} \cos \left(2k_0 l \left(1 - \frac{2\sigma^2}{2\tilde{\sigma}_l^2 + 2\sigma^2} \right) \right) \right) \quad (4.15)$$

Sachant que l'on a $\sigma^2 \ll 1/\tilde{\sigma}_l^2$, on peut écrire :

$$S_2(l) = \frac{1}{4} \left(1 + m_{dc} e^{-2\sigma^2 l^2} e^{-2\tilde{\sigma}_l^2 k_0^2} \cos(2k_0 l) \right). \quad (4.16)$$

La figure 4.14 représente le contraste normalisé par le facteur de modulation de la demi-cavité en fonction de l'écart type de la distribution spatiale des émetteurs normalisée par la longueur d'onde centrale. Comme on pouvait s'y attendre, on observe une chute du contraste lorsque la source lumineuse est étalée. Le contraste devient quasiment nul lorsque $\tilde{\sigma}_l > \lambda_0/4$. Les émetteurs sont alors étalés sur une distance supérieure $\lambda_0/2$. Si la condition d'interférences est constructive pour les émetteurs situés à une extrémité, elle sera destructive pour les émetteurs situés à l'autre extrémité. L'effet est alors moyenné et n'est plus observable. La cohérence spatiale de la source lumineuse est trop faible.

Mesurer le contraste en réflexion donne ainsi accès à la distribution longitudinale des émetteurs avec une précision inférieure à la longueur d'onde. Le contraste mesuré précédemment de 5-6 % figure 4.10 correspond à une distribution spatiale dont l'écart-type vaut 140-145 nm.

Mesure de la taille de nanodiamants contenant des centres NV

Nous avons étudié à température ambiante, le contraste que l'on pouvait obtenir en réflexion en utilisant des nanodiamants contenant des centres NV disponibles dans le

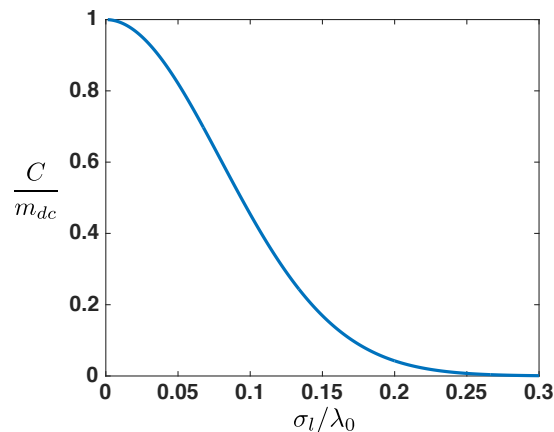


FIGURE 4.14 – Contraste normalisé en fonction de l'écart-type de la distribution spatiale des émetteurs normalisé par la longueur d'onde.

commerce, des FND 100 vendus par FND Biotech. Ce sont des diamants dont le diamètre moyen vaut 85 nm. Ils sont principalement utilisés comme marqueurs biologiques car ils sont très dopés en centres NV⁻ et sont ainsi très photoluminescents [1]. Ce sont donc des échantillons de choix pour les premiers essais en demi-cavité. Pour notre étude, ils sont déposés sur une plaque de quartz par nébullisation afin de s'assurer qu'ils ne forment pas d'agréats et que l'on puisse observer des nanodiamants isolés.

La figure 4.15 représente des spectres cannelés ainsi que la modulation du taux de PL détecté en sortie du Michelson lorsque l'on se place au contact optique et que l'on fait varier la longueur de la demi-cavité. Le signal détecté n'est pas le même pour les trois échantillons. Ils sont notés dans l'ordre croissant de taux de PL. Pour les trois spectres, le temps d'exposition est le même. On peut mesurer le contraste maximum pour les trois échantillons : $C_1 = 28\%$, $C_2 = 14\%$ et $C_3 = 9\%$ ce qui correspond à des écart-types de $\tilde{\sigma}_{l1} = 54$ nm, $\tilde{\sigma}_{l2} = 81$ nm et $\tilde{\sigma}_{l3} = 94$ nm. La première valeur correspond bien à la taille des nanodiamants vendus par FND biotech. On observe une corrélation entre la taille et le taux de PL, on peut donc fortement présumer que les valeurs de contraste les plus faibles ont été mesurées pour des agglomérats de nanodiamants.

Cette mesure de contraste donne accès à la distribution spatiale des émetteurs au sein du cristal les hébergeant avec une précision de l'ordre du nanomètre lorsque l'écart-type de la distribution spatiale des émetteur est de l'ordre du dixième de la longueur d'onde. Bien entendu, il faudrait poursuivre ce travail pour bien étalonner la mesure.

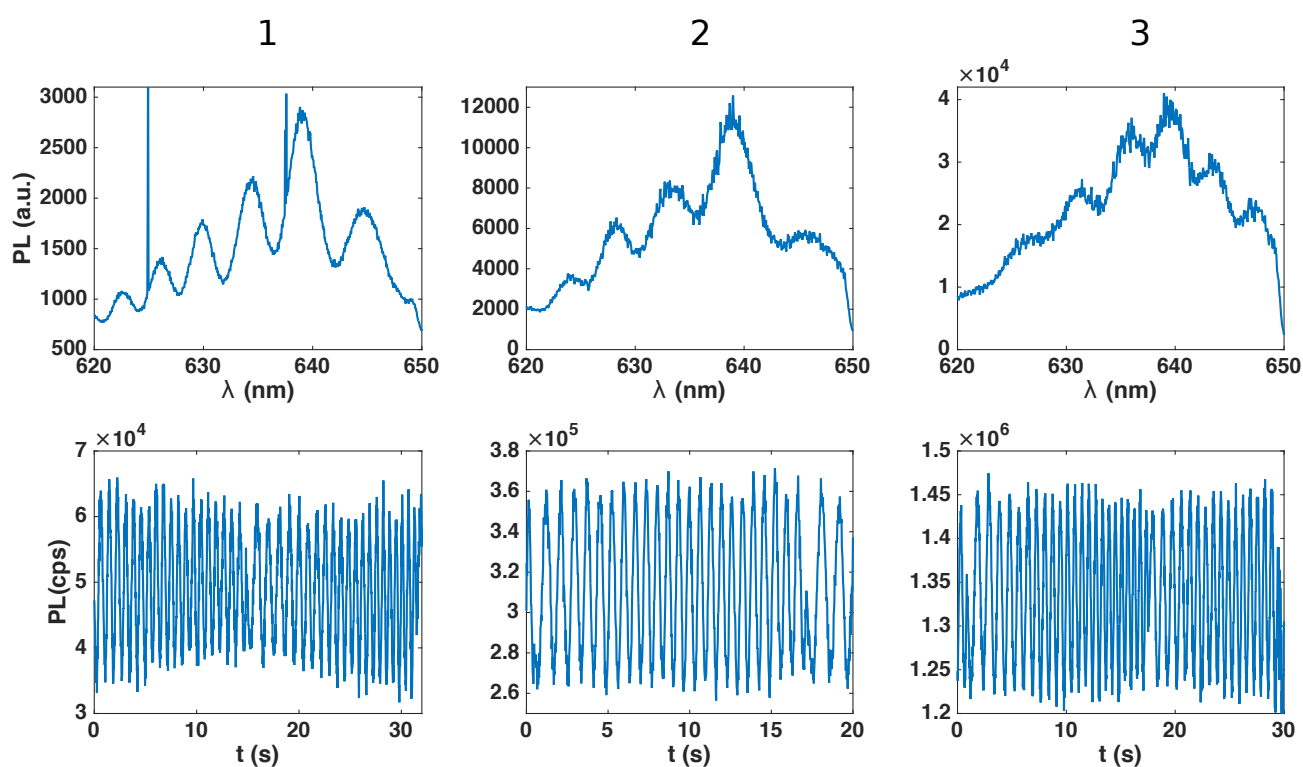


FIGURE 4.15 – En haut : spectres de PL lorsque la demi-cavité et l'interféromètre de Michelson sont désaccordés pour trois émetteurs différents issus d'un dépôt de FND 100 sur un substrat de quartz. On utilise le réseau à 1200 l/mm. Les trois spectres ont été réalisés en utilisant le même temps d'intégration. En bas : taux de PL collectée en sortie du Michelson pour les trois échantillons correspondant aux spectres tracés au-dessus lorsque les deux interféromètres sont accordés et que la position du miroir de la demi-cavité est balayée sur quelques longueurs d'onde.

4.5 Mesure du temps de vie à l'aide d'un laser pulsé

Faire des mesures résolues en temps peut résoudre certains problèmes, et en particulier le problème des réflexions sur le substrat. Ces mesures permettent par ailleurs un accès direct au temps de vie modifié par la demi-cavité.

Pour ce faire, nous utilisons la diode pulsée à 520 nm. En transmission de la demi-cavité, nous pouvons utiliser le filtrage présenté dans les parties précédentes pour mesurer aussi bien une augmentation qu'une diminution du temps de vie en présence d'élargissement inhomogène avec toutes les contraintes que cela implique concernant la distribution spatiale des émetteurs. En réflexion en revanche, le filtrage est naturellement effectué. Un émetteur est visible lorsque l'interférence est constructive et donc que le temps de vie est raccourci. L'étalement spatial n'est alors plus un inconvénient lorsque l'on s'intéresse au problème à une dimension. Il faut malgré tout se demander comment le temps de vie des dipôles est modifié lorsqu'ils ne sont plus au point focal de la lentille de la demi-cavité. Cette étude est actuellement en cours.

Des données préliminaires ont été acquises. La figure 4.16 est une mesure résolue en temps du signal de PL sous excitation impulsionnelle enregistrée pour des centres SiV⁻ dans des nanodiamants. La courbe rouge correspond à une mesure classique du temps de vie. La courbe bleue correspond à la mesure du temps de vie en la demi-cavité. La PL est ici collectée en réflexion de la demi-cavité filtrée au sein de l'interféromètre de Michelson. Ici, $L_{dc} = 15$ cm. Ce qu'on observe ici correspond à ce qui est décrit par la figure 4.7 : la première décroissance exponentielle correspond au premier huitième de photon qui a été émis du côté de la collection puis qui est passé par le bras court de l'interféromètre de Michelson, la seconde qui débute 1 ns plus tard correspond au rayonnement qui a été émis du côté de la collection et qui est passé par le bras long de l'interféromètre et à celui qui a été réfléchi par le miroir de la demi-cavité puis qui est passé par le bras court. Enfin, le dernier pic correspond au huitième de photon qui a été réfléchi par le miroir et qui est passé par le bras long. Le temps séparant deux pics correspond au temps de vol du photon dans la demi-cavité. On observe ici expérimentalement que ce temps est de l'ordre du temps de vie des émetteurs et que cela ne permet pas un bon recouvrement temporel ce qui rejoint la discussion de la partie 4.2.2. C'est pourquoi une cavité pour laquelle $L_{dc} = 1.5$ cm a été développée pour pouvoir observer une modification du temps de vie de centres SiV⁻.

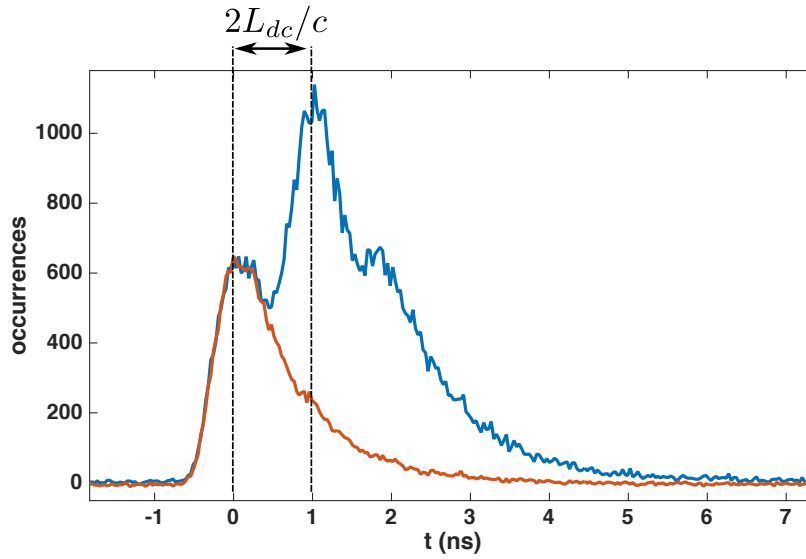


FIGURE 4.16 – En rouge, mesure du temps de vie classique. En bleu, mesure du temps de vie en demi-cavité en sortie de l'interféromètre de Michelson.

4.6 Conclusion

Au cours de ma thèse, le montage de la demi-cavité et un protocole expérimental permettant de mesurer la modification du temps de vie des émetteurs ont été développés. Le système de demi-cavité couplée à un second interféromètre doit permettre de mesurer une augmentation du temps de vie sur des ensembles. Pour le moment, nous avons montré que ce système peut être utilisé pour mesurer la cohérence spatiale d'ensemble d'émetteurs avec une résolution plus petite que la longueur d'onde. Il reste encore à mesurer une modification du temps de vie. Des échantillons devraient permettre d'obtenir de bons résultats, en particulier les nanodiamants contenant des centres SiV^- et GeV^- . Dans un futur un peu moins proche, on peut penser utiliser les fines couches denses en centres SiV^- dans des diamants massifs hémisphériques ou sur lesquels on aurait gravé des lentilles à immersion solide comme décrit à la partie 4.3.1. On peut aussi espérer réussir à synthétiser des nanodiamants contenant des centres SiV^- à la manière des pointes AFM du chapitre 3. Enfin, utiliser des nanorubis semble être une alternative intéressante et des mesures préliminaires ont été réalisées en utilisant de tels échantillons.

4.7 Références

- [1] Sandra Claveau, Jean-Rémi Bertrand, and François Treussart. Fluorescent nano-diamond applications for cellular process sensing and cell tracking. *Micromachines*, 9(5) :247, 2018. [138](#)
- [2] J. Eschner, Ch. Raab, F. Schmidt-Kaler, and R. Blatt. Light interference from single atoms and their mirror images. *Nature*, 413(6855) :495–498, October 2001. [120](#), [121](#)
- [3] Mohammad Jamali, Ilja Gerhardt, Mohammad Rezai, Karsten Frenner, Helmut Fedder, and Jörg Wrachtrup. Microscopic diamond solid-immersion-lenses fabricated around single defect centers by focused ion beam milling. *Review of Scientific Instruments*, 85(12) :123703, 2014. [134](#)
- [4] Srujan Meesala, Young-Ik Sohn, Benjamin Pingault, Linbo Shao, Haig A Atikian, Jeffrey Holzgrafe, Mustafa Gündoğan, Camille Stavarakas, Alp Sipahigil, Cleaven Chia, et al. Strain engineering of the silicon-vacancy center in diamond. *Physical Review B*, 97(20) :205444, 2018. [132](#)
- [5] Elke Neu, Christian Hepp, Michael Hauschild, Stefan Gsell, Martin Fischer, Hadwig Sternschulte, Doris Steinmüller-Nethl, Matthias Schreck, and Christoph Becher. Low-temperature investigations of single silicon vacancy colour centres in diamond. *New Journal of Physics*, 15(4) :043005, 2013. [125](#)
- [6] Lachlan J Rogers, Kay D Jahnke, T Teraji, Luca Marseglia, Christoph Müller, Boris Naydenov, Hardy Schauffert, C Kranz, Junichi Isoya, Liam P McGuinness, et al. Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state. *Nature communications*, 5 :4739, 2014. [122](#)
- [7] P Siyushev, F Kaiser, V Jacques, I Gerhardt, S Bischof, H Fedder, J Dodson, M Mar-kham, D Twitchen, F Jelezko, et al. Monolithic diamond optics for single photon detection. *Applied physics letters*, 97(24) :241902, 2010. [134](#)

Conclusion

L'objectif du travail débuté lors de mon arrivée au sein de la toute nouvelle équipe de Gabriel Hétet est de construire une interface lumière-matière efficace et originale. Une demi-cavité composée d'un miroir et d'une lentille à forte ouverture numérique doit permettre d'augmenter le temps de vie d'un émetteur de la matière condensée et ceux même lorsque le miroir est placé à une distance très grande devant la longueur d'onde d'émission. Pour obtenir ce résultat, il a d'abord fallu trouver les émetteurs appropriés.

Le travail effectué durant cette thèse a principalement consisté au développement d'une plateforme expérimentale versatile permettant d'étudier les propriétés optiques d'émetteurs de la matière condensée à température cryogénique. Nous avons notamment utilisé ce système pour caractériser des échantillons issus nos collaborations avec le LSPM : nous avons ainsi étudié des pyramides crues sur un substrat de diamant massif contenant des centres SiV [7], des nanodiamants contenant des centres NV [12], et enfin des nanodiamants contenant des centres GeV et SiV⁵. Ces derniers échantillons semblent très prometteurs car la largeur spectrale des centres SiV contenus dans ces diamants est très faible (< 1 GHz). Ils pourraient ainsi convenir à nos expériences en demi-cavité. Les centres GeV sont aussi très intéressants pour leurs propriétés optiques qui sont probablement similaires à celles des centres SiV mais en particulier pour leurs propriétés de spin dont la durée de vie doit permettre la manipulation à 4 K.

Un échantillon a été étudié en profondeur et a révélé des propriétés optiques très intéressantes. Il s'agit de pyramides en diamant synthétisées par dépôt de vapeur chimique dans le but d'en faire des pointes pour microscope atomique. Un grand soin est apporté à la croissance ce qui a pour conséquence de préserver les propriétés optiques des émetteurs incorporés lors de la croissance au sein du cristal, en particulier des centres SiV⁻ situés au sommet de la pointe. A température cryogénique, l'élargissement inhomogène de l'ensemble très dense de ces centres SiV⁻ vaut seulement une dizaine de GHz ce qui correspond à l'élargissement observé pour des ensembles de centres SiV⁻ incorporés dans un diamant massif [8]. Cela nous a donné une première occasion de communiquer nos résultats [9].

Nous avons ensuite observé un effet de photochromisme des centres SiV⁻ que nous attribuons à un transfert de charges. Nous avons montré que ce transfert de charges est rendu possible par la présence d'impuretés d'azote au sein du cristal. Cet effet de photochromisme nous a permis de réaliser des mesures de *persistent hole burning* en utilisant le seul laser résonant à disposition et ainsi, d'extraire des spectres obtenus l'élargissement homogène. Celui-ci est particulièrement faible (≈ 400 MHz) pour une telle nanostructure et vaut seulement deux fois la limite radiative. Cela est comparable aux largeurs de raies les plus fines obtenues pour des centres SiV⁻ uniques dans des nanodiamants [4; 5]. Nous

5. Article en cours de publication : "Large scale fabrication of highly emissive nanodiamonds by chemical vapor deposition with controlled doping by SiV and GeV centers from a solid source".

avons également fait part de ces résultats dans une publication [10].

Le faible élargissement homogène nous permet d'envisager l'observation d'une modification du temps de vie en demi-cavité. Malheureusement, la forme pyramidale de ces diamants agit comme un guide d'onde et la majorité du rayonnement des émetteurs situés au sommet des pointes est redirigée vers la base [3]. Des discussions avec l'entreprise Artech Carbon fabriquant ces échantillons sont en cours pour développer la synthèse de nanodiamants utilisant la même technique que les pyramides.

L'effet de photochromisme permet d'imaginer d'autres expériences. Pour commencer, il faut poursuivre l'étude de ce phénomène, en particulier en modulant artificiellement le niveau de Fermi pour connaître l'état de charge du centre SiV correspondant à l'état noir. De plus, cet effet pourrait être utilisé afin de faire de la microscopie super résolue pour ainsi pouvoir localiser des nanodiamants avec une résolution inférieure à la longueur d'onde [2]. On peut aussi utiliser ce phénomène pour étudier les propriétés de spin de ces centres colorés en commençant par des mesures d'effet Zeeman [6] pour ensuite se diriger vers des mesures de manipulations cohérentes des différents niveaux de spin [11]. La forte densité des centres SiV⁻ peut aussi nous orienter vers l'observation d'effets collectifs comme par exemple la superradiance [1].

Enfin, des mesures préliminaires ont été réalisées en utilisant la demi-cavité. Un protocole expérimental a été mis en place permettant de mesurer une dépendance du temps de vie d'un ensemble d'émetteurs à la position du miroir en présence d'élargissement inhomogène. Les mesures sous excitations continues ont permis d'accéder à la distribution spatiale longitudinale d'ensembles d'émetteurs avec une résolution inférieure à la longueur d'onde. Aucune modification du temps de vie n'a été mesurée pour le moment. En revanche, les échantillons que l'on a à notre disposition comme les nanodiamants hébergeant des centres GeV et SiV ou encore les nanorubis nous permettent d'espérer observer un résultat dans un futur proche.

4.8 Références

- [1] Carlo Bradac, Mattias T Johnsson, Matthew van Breugel, Ben Q Baragiola, Rochelle Martin, Mathieu L Juan, Gavin K Brennen, and Thomas Volz. Room-temperature spontaneous superradiance from single diamond nanocrystals. *Nature communications*, 8(1) :1205, 2017. [144](#)
- [2] Xiangdong Chen, Changling Zou, Zhaojun Gong, Chunhua Dong, Guangcan Guo, and Fangwen Sun. Subdiffraction optical manipulation of the charge state of nitrogen vacancy center in diamond. *Light : Science & Applications*, 4(1) :e230, 2015. [144](#)
- [3] Sumin Choi, Victor Leong, Gandhi Alagappan, and Leonid Krivitsky. Enhancing optical readout from diamond afm tips for quantum nanosensing. *ACS Photonics*, 5(11) :4244–4248, 2018. [144](#)
- [4] Uwe Jantzen, Andrea B Kurz, Daniel S Rudnicki, Clemens Schäfermeier, Kay D Jahnke, Ulrik L Andersen, Valery A Davydov, Viatcheslav N Agafonov, Alexander Kubanek, Lachlan J Rogers, et al. Nanodiamonds carrying silicon-vacancy quantum emitters with almost lifetime-limited linewidths. *New Journal of Physics*, 18(7) :073036, 2016. [143](#)
- [5] Ke Li, Yu Zhou, A Rasmita, I Aharonovich, and WB Gao. Nonblinking emitters with nearly lifetime-limited linewidths in CVD nanodiamonds. *Physical Review Applied*, 6(2) :024010, 2016. [143](#)
- [6] RM Macfarlane and RM Shelby. Measurement of nuclear and electronic zeeman effects using optical hole-burning spectroscopy. *Optics letters*, 6(2) :96–98, 1981. [144](#)
- [7] Lahcene Mehmel, Riadh Issaoui, Alexandre Tallaire, Vianney Mille, Ovidiu Brinza, Louis Nicolas, Gabriel Hétet, and Jocelyn Achard. Self-assembled silica nanoparticles for diamond nano-structuration. *physica status solidi (a)*, 215(22) :1800391, 2018. [143](#)
- [8] Elke Neu, Christian Hepp, Michael Hauschild, Stefan Gsell, Martin Fischer, Hadwig Sternschulte, Doris Steinmüller-Nethl, Matthias Schreck, and Christoph Becher. Low-temperature investigations of single silicon vacancy colour centres in diamond. *New Journal of Physics*, 15(4) :043005, 2013. [143](#)
- [9] L Nicolas, T Delord, P Huillery, E Neu, and G Hétet. Diamond nano-pyramids with narrow linewidth SiV centers for quantum technologies. *AIP Advances*, 8(6) :065102, 2018. [143](#)
- [10] Louis Nicolas, Tom Delord, Paul Huillery, and Gabriel Hétet. Sub-ghz linewidths ensembles of SiV centers in a diamond nano-pyramid revealed by charge state conversion. *arXiv preprint arXiv :1901.10853*, 2019. [144](#)
- [11] Denis D Sukachev, Alp Sipahigil, Christian T Nguyen, Mihir K Bhaskar, Ruffin E Evans, Fedor Jelezko, and Mikhail D Lukin. Silicon-vacancy spin qubit in diamond : a quantum memory exceeding 10 ms with single-shot state readout. *Physical review letters*, 119(22) :223602, 2017. [144](#)

- [12] Alexandre Tallaire, Ovidiu Brinza, Mary De Feudis, Alban Ferrier, Nadia Touati, Laurent Binet, Louis Nicolas, Tom Delord, Gabriel Hetet, Tobias Herzig, et al. Synthesis of loose nanodiamonds containing nitrogen-vacancy centers for magnetic and thermal sensing. *ACS Applied Nano Materials*, 2019. [143](#)

Annexe : Piégeage cohérent de
populations avec contrôle de la
désexcitation spontanée,
applications en métrologie



PAPER

Coherent population trapping with a controlled dissipation: applications in optical metrology

OPEN ACCESS

RECEIVED

11 December 2017

REVISED

28 February 2018

ACCEPTED FOR PUBLICATION

9 March 2018

PUBLISHED

26 March 2018

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](#).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

L Nicolas¹, T Delord¹, P Jamonneau², R Coto⁴, J Maze³, V Jacques² and G Hétet¹¹ Laboratoire Pierre Aigrain, Ecole normale supérieure, PSL Research University, CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne Universités, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris-Cité, 24 rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05, France² Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellier and CNRS, F-34095 Montpellier, France³ Departamento de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago, Chile⁴ Universidad Mayor, Avda. Alonso de Córdova 5495, Las Condes, Santiago, ChileE-mail: gabriel.hetet@lpa.ens.fr**Keywords:** NV centers, coherent population trapping, EIT**Abstract**

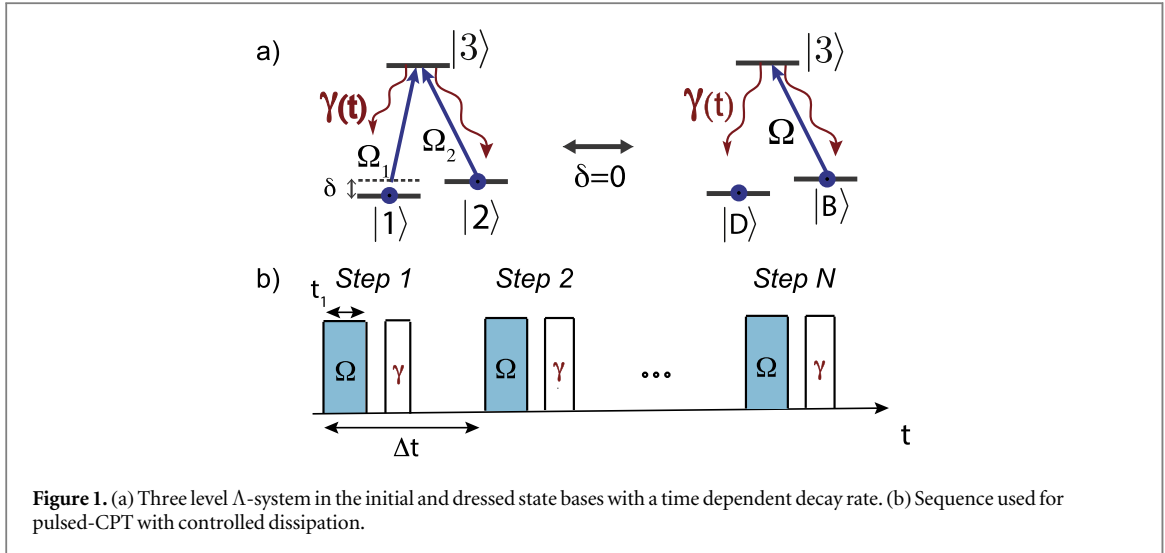
We analyze the properties of a pulsed coherent population trapping protocol that uses a controlled decay from the excited state in a Λ -level scheme. We study this problem analytically and numerically and find regimes where narrow transmission, absorption, or fluorescence spectral lines occur. We then look for optimal frequency measurements using these spectral features by computing the Allan deviation in the presence of ground state decoherence and show that the protocol is on a par with Ramsey-CPT. We discuss possible implementations with ensembles of alkali atoms and single ions and demonstrate that typical pulsed-CPT experiments that are realized on femto-second timescales can be implemented on micro-seconds timescales using this scheme.

Since its observation [1], coherent-population-trapping (CPT) and its counterpart electromagnetically-induced-transparency (EIT) [2] have enabled a wide range of experimental achievements. Using a three-level Λ -scheme and exploiting a quantum interference effect in the excited state, coherent transfer of population (STIRAP) between vibrational states [3], efficient cooling of atoms [4], precise atomic clocks [5, 6], or light storage [7, 8] have been realized. Ramsey-CPT schemes have also been shown to improve the sensitivity of frequency measurements by removing power broadening issues [6]. Further, pulsed-CPT schemes have been investigated theoretically [9–14] and experimentally using femto-second lasers [15–17] with implications for multimode quantum memories [18].

Recently, a novel pulsed-CPT scheme was realized by engineering a Λ -system in the microwave domain and exploiting the hyperfine interaction between the electron spin of a nitrogen-vacancy (NV) defect in diamond and a nearby ¹³C nuclear spin [19]. The originality of the experiment is that relaxation was externally controlled through optical pumping by a far detuned laser that couples the excited state to the ground state in the Λ -system via a metastable state. By externally controlled dissipation, we mean that the decay from the excited state to the two ground states in the Λ scheme can be triggered at will. In general such a scheme with controlled relaxation is useful for atomic systems where the excited state population lifetime is too long compared to the decoherence mechanisms. Further, compared to schemes where spontaneous emission takes place during the excitation, this method can be used to measure the excited state population while the dark state is being prepared.

In this work, we analyze such a pulsed-CPT scheme with a controlled decay from the excited state, both analytically and numerically. We show that interleaving sequences of unitary and fully dissipative steps gives rise to narrow dark transmission and photoluminescence spectral lines whose widths do not depend upon the spontaneous emission rate but solely upon the control pulse area and number of steps. Then, we discuss implications of this scheme for metrology and estimate its precision compared to Ramsey-CPT. Finally, we present possible experimental implementations using neutral alkali atoms or trapped ions, and show how pulsed-EIT experiments that are typically realized using femto-second lasers can be implemented on micro-seconds timescales.

We study the response of a three-level Λ -system excited by two near-resonant pulsed fields with Rabi frequencies Ω_1 and Ω_2 in the presence of a controlled relaxation rate $\gamma(t)$, as sketched in figure 1(a). The time



dependence of γ means that a scheme where the population in the excited can be transferred to the ground states at will is implemented using an external tuning knob. In [19], this was realized using a laser field. In the last section of this manuscript, we present another means to do so using optical pumping via a single excited state. Throughout the manuscript the field 2 will be resonant and we look for the change in transmission of the field 1 or of the excited state population as the frequency detuning of the field 1, $\delta = \omega_1 - \omega_{13}$ is varied. Here ω_1 denotes the frequency of the field 1 and ω_{13} the resonance frequency of the transition $|1\rangle - |3\rangle$. The sequence is composed of a periodically pulsed simultaneous excitation of the two transitions without decay interleaved by controlled total relaxation, as depicted figure 1(b). One sequence is composed of N pulses separated by a time interval Δt . t_1 is the length of the excitation pulses.

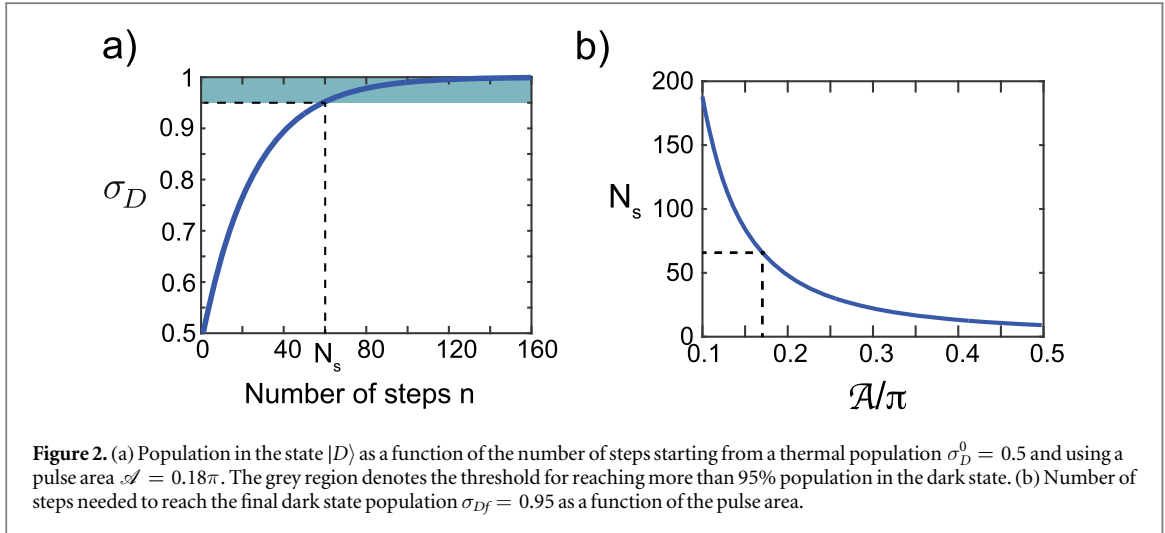
1. Pulsed-CPT under resonant excitation

At two-photon resonance ($\delta = 0$), one can write the Λ -system using a basis consisting of a dark state $|D\rangle = \frac{1}{\Omega}(\Omega_2|1\rangle - \Omega_1|2\rangle)$ which is an eigenstate of the coupled Λ -system [2], a bright state $|B\rangle = \frac{1}{\Omega}(\Omega_1|1\rangle + \Omega_2|2\rangle)$ where $\Omega = \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}$, and the excited state, as sketched in figure 1(a). The dark state $|D\rangle$ is not coupled to the excited state whereas the bright state $|B\rangle$ couples to the excited state with a Rabi pulsation Ω , and enables optical pumping to $|D\rangle$.

Neglecting decoherence between the two ground states ($\gamma_0 = 0$) and given that there is no population in the excited state at the beginning of each excitation pulse, the n th coherent excitation pulse transfers a population $(\sin \frac{\mathcal{A}}{2})^2 \sigma_B^{n-1}$ from the bright state to the excited state, where $\mathcal{A} = \Omega t_1$ is the pulse area and σ_B^{n-1} is the population in the bright state just before the n th pulse. This expression results from Rabi oscillations within the subspace $|B\rangle-|3\rangle$. Then, the induced decay transfers half of this quantity from the excited state population to the dark state and the other half to the bright state. Thus, given that $\sigma_B^n + \sigma_D^n = 1$ the population in the dark state at the n th steps is described by the equation $\sigma_D^n = \frac{1}{2}(\sin \frac{\mathcal{A}}{2})^2 (1 - \sigma_D^{n-1}) + \sigma_D^{n-1}$ which can be solved to give $\sigma_D^n = 1 - \left(1 - \left(\sin \frac{\mathcal{A}}{2}\right)^2 / 2\right)^{n-1} (1 - \sigma_D^0)$.

The dark state population is plotted in figure 2(a) as a function of n starting from $\sigma_D^0 = \sigma_B^0 = 0.5$ and using a pulse area $\mathcal{A} = 0.18\pi$. Here $N_s = 60$ steps are needed to reach a final dark state occupation above 0.95. We then plot the dependence of N_s on the pulse area in figure 2(b). We find that, as expected, using shorter pulses (smaller \mathcal{A}) means that more pulses are required to reach the same dark state population.

In practice, such a study of the dark state population can be realized by monitoring the population in the excited state. In contrast with the dark state population, the excited state population decays with the number of pulses [19]. This can be estimated by monitoring the photoluminescence which is proportional to the excited state population.



2. Pulsed-transmission with controlled decay

We now proceed with the study of the frequency response of such a pulsed-CPT scheme, with a focus on transmission measurements instead of photoluminescence read-out for simplicity. Experimentally, the imaginary part of the dipole amplitude $\sigma_{13} = \langle \hat{\sigma}_{13} \rangle$ is relevant for transmission experiments because it relates to the imaginary part of the linear susceptibility for the field 1. Here we assume that the field 1 is much weaker than field 2, $\Omega_1 \ll \Omega_2$, which greatly simplifies the analysis. Since it is much weaker, the field 1 will hereafter be called the probe and the field 2 the control. In order for the probe transmission to be modified, a macroscopic number of atoms, an optical cavity, or a quasi-1D geometry must be used. With many atoms, all dipole mean values $\sigma_{ij} = \langle \hat{\sigma}_{ij} \rangle$ would be locally averaged [20]⁵. In the case of a single atom in a cavity or with a quasi-1D geometry, the dipole coupling strength would be rescaled by the cavity [21] or waveguide or lens spatial mode structure [22].

To study this problem, we solve the time-dependent Bloch equations. The evolution of the mean value of the σ_{ij} is ruled by the six optical Bloch equations that are written in the appendix (A1). Assuming that $\Omega_1 \ll \Omega_2$, the population remains in the state $|1\rangle$ and the other states are not significantly populated. Under these hypotheses we find

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{13} &= \left(-\frac{\gamma(t)}{2} + i\delta \right) \sigma_{13} + i\frac{\Omega_1(t)}{2} + i\frac{\Omega_2(t)}{2} \sigma_{12} \\ \dot{\sigma}_{12} &= (i\delta + \gamma_0) \sigma_{12} + i\frac{\Omega_2(t)}{2} \sigma_{13}, \end{aligned} \quad (1)$$

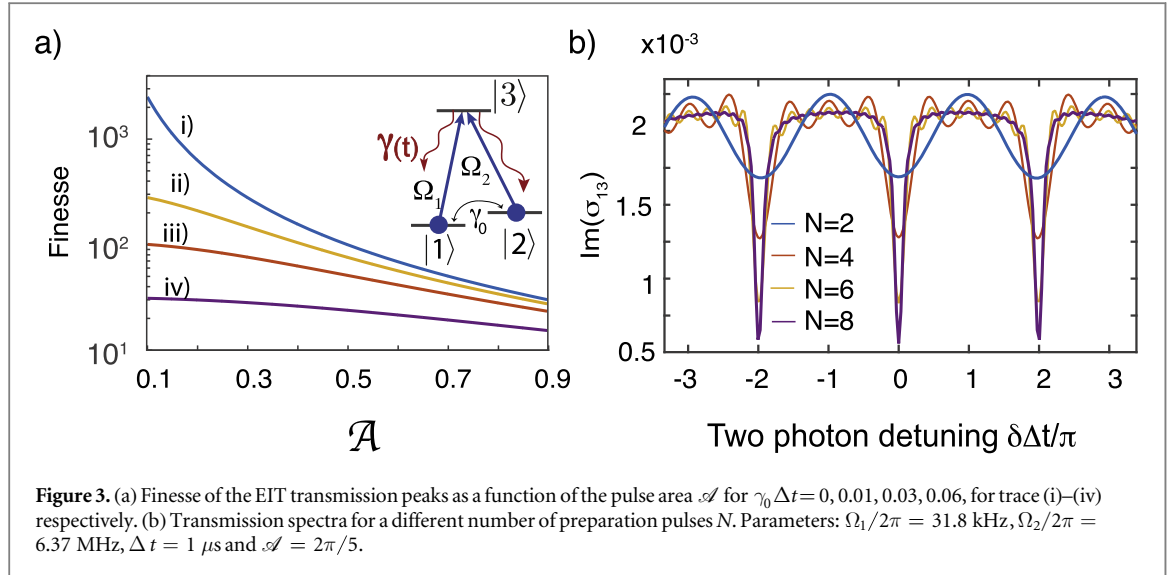
where δ is the detuning of the field Ω_1 , which can be treated as real or complex numbers in this approximate regime. γ_0 is the dephasing rate of the ground state coherence. Ω_1 and Ω_2 are non-zero during the excitation pulses whereas γ is non-zero between the excitation pulses. We can solve analytically this system of equations under the assumption of full relaxation, which implies that $\sigma_{13} = 0$ at the beginning of each excitation pulse.

2.1. Multiple interferences

We study $\text{Im}(\sigma_{13})$ as a function of the two-photon detuning δ in the absence of ground state dephasing γ_0 . Let us first note that the evolution of σ_{13} during the n th excitation pulse is directly related to the value of σ_{12} at the beginning of the n th pulse $\sigma_{12}^n = \sigma_{12}((n-1)\Delta t)$. Solving equation (1) yields a simple formula for σ_{12}^{n-1} . Assuming that $\sigma_{12}^0 = 0$, we get, for $n > 1$:

$$\sigma_{12}^n(\delta) = f(\delta) \sum_{l=0}^{n-1} e^{i\delta l \Delta t} \cos^l \left(\frac{\mathcal{A}}{2} \right), \quad (2)$$

⁵ If the medium is optically thick, coupled Maxwell-Bloch equations must be used, as in [11]. Retardation effects would take place, but the main conclusions of the paper remain unchanged.



with

$$f(\delta) = \frac{1}{2} \frac{\Omega_1 e^{i\delta\Delta t}}{\delta^2 - \left(\frac{\Omega_2}{2}\right)^2} \left(\frac{\Omega_2}{2} \left(\cos(\delta t_1) - \cos\left(\frac{\mathcal{A}}{2} t_1\right) \right) + i \left(\delta \sin\left(\frac{\mathcal{A}}{2} t_1\right) - \frac{\Omega_2}{2} \sin(\delta t_1) \right) \right).$$

We observe that σ_{12}^n is proportional to a geometric sum, analogous to the transmission of light in a Fabry–Pérot cavity. We thus expect to observe a periodic spectrum with interference peaks separated by the free spectral range defined as $\Delta\delta_{\text{FSR}} = \frac{2\pi}{\Delta t}$. The width of each peak should thus decrease with the number of steps until a steady state is reached. When N is high enough, a simple formula including γ_0 can be found, and the second term in the product appearing in equation (2) will show peaks with a width related to a finesse given by

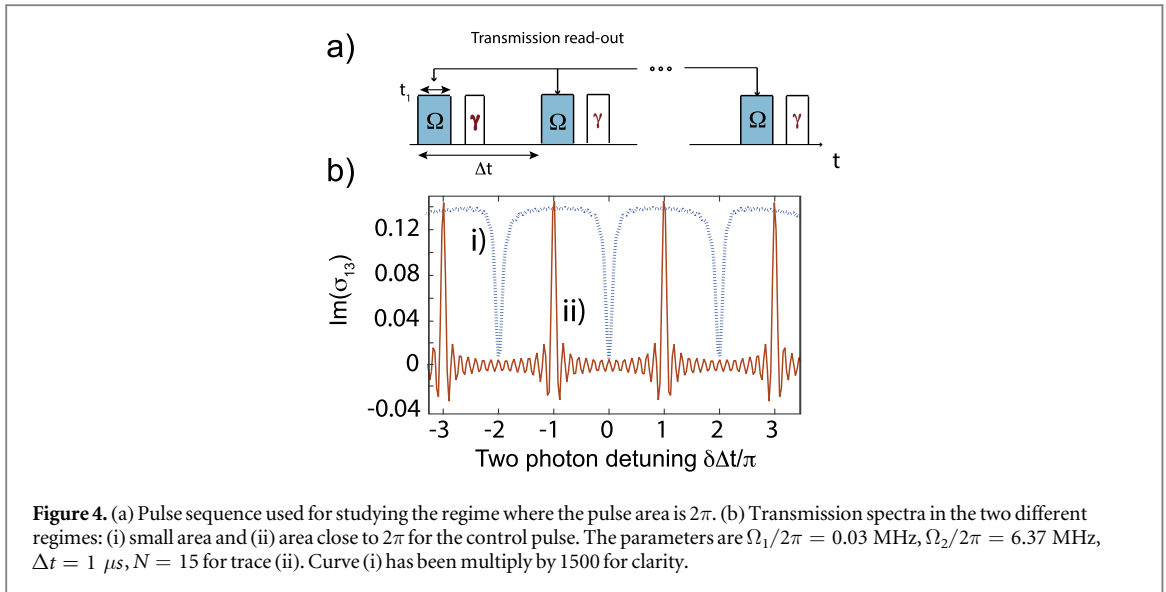
$$\mathcal{F} = \frac{\pi \sqrt{e^{-\gamma_0 \Delta t} \cos\left(\frac{\mathcal{A}}{2}\right)}}{1 - e^{-\gamma_0 \Delta t} \cos\left(\frac{\mathcal{A}}{2}\right)}.$$

This formula is valid for $\cos\left(\frac{\mathcal{A}}{2}\right) > 1/2$, i.e. for $\mathcal{A} < 2\pi/3$. The width of each peak is then $1/(\mathcal{F} \Delta t)$. We note that \mathcal{F} increases when \mathcal{A} decreases, as shown figure 3(a).

As manifest in equation (2), there are in fact two distinct multiple-interference regimes. A regime in which $\cos\left(\frac{\mathcal{A}}{2}\right) \approx 1$, where constructive interferences occur when $\delta\Delta t = 2m\pi$ ($m \in \mathbb{Z}$) and a regime in which $\cos\left(\frac{\mathcal{A}}{2}\right) \approx -1$, where constructive interferences take place at $\delta\Delta t = (2m + 1)\pi$. We will study the physics underlying these two situations in the next sections by evaluating σ_{13} when the area is smaller than 2π and when the area is close to 2π .

2.2. Pulsed-EIT regime

We first study the transmission spectra using the analytical solution of the Bloch equations (A1) derived in the appendix, in the limit where the control pulse area is below 2π . Transmission spectra measured at the end of the last pulse of the sequence are plotted as a function of the two-photon detuning for a different number of steps N in figure 3(b). The parameters are $\Omega_1/2\pi = 31.8$ kHz, $\Omega_2/2\pi = 6.37$ MHz, $\Delta t = 1 \mu\text{s}$ and $\mathcal{A} = 2\pi/5$. As anticipated, a periodic pattern appears in the transmission spectrum. Close to two-photon resonance, we observe a spectrum that is similar to EIT and we clearly see a step-by-step narrowing of the spectrum. One sees that the central peak amplitude gets closer and closer to zero after several pulses. The multiple interferences in the accumulated ground state coherence also implies that the width of the peaks narrows down as the number of pulses N increases, as per equation (2) and that other transmission peaks that are equally spaced at frequencies $\delta\Delta t = 2m\pi$ where $m \in \mathbb{Z}$ appear due to this frequency comb driving as expected. This confirms that there is a sequential pumping into the dark state $|D\rangle = \frac{1}{\Omega}(\Omega_2|1\rangle - \Omega_1|2\rangle)$. Indeed, adding detunings to both fields only changes the local phase in $|D\rangle$ to $\exp(i\delta\Delta t)$ which remains an eigenstate if $\delta\Delta t = 2m\pi$.



2.3. Pulsed Autler–Townes regime

Let us now investigate the regime where the pulse area is 2π . When $\mathcal{A} = 2\pi$, the Bloch vector undergoes a full rotation on the Bloch sphere related to the $|2\rangle$ – $|3\rangle$ transition. The probe measured right after the excitation pulses would be fully transmitted. In order to optimally measure the ground state coherence evolution in this regime, the probe transmission must thus be acquired in the middle of the coherent excitation, i.e. on the north pole of the Bloch sphere, as depicted in figure 4(a).

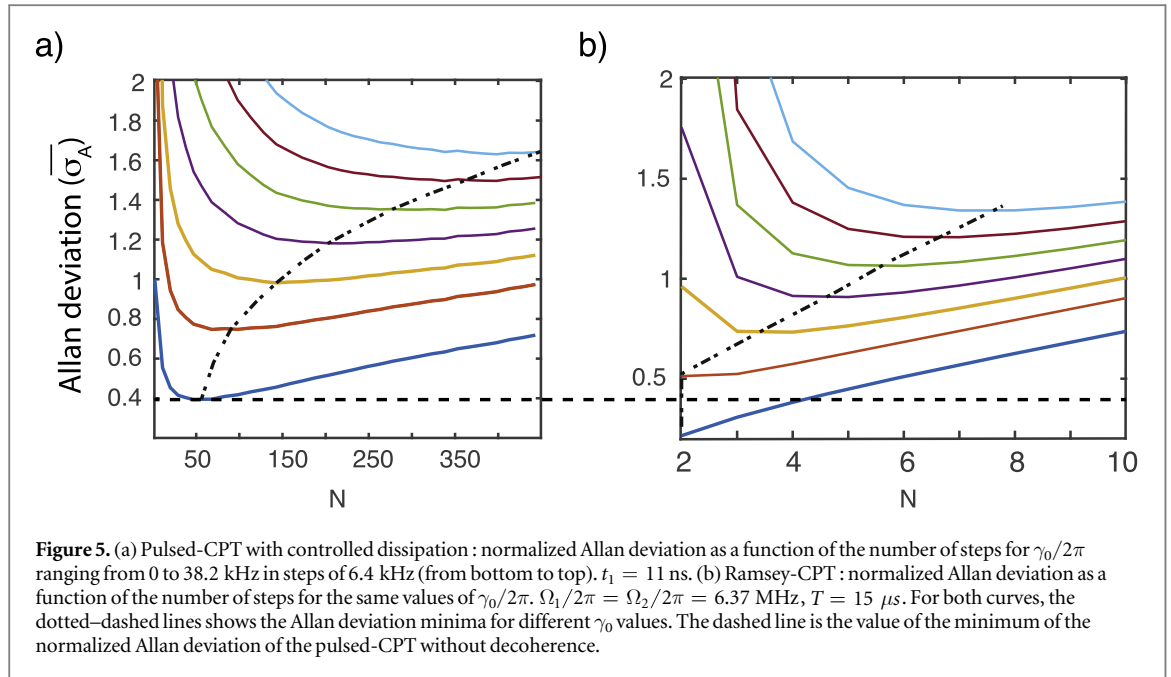
Figure 4(b), trace (i) shows the evolution of $\text{Im}(\sigma_{13})$ as a function of the two photon detuning, in the steady state and small area limit. The parameters are the same as for figure 2(b), that is we have a pulse area $2\pi/5$. 4(b), trace (ii) shows the same spectrum for $\Omega_1/2\pi = 31.8$ kHz, $\Omega_2/2\pi = 6.37$ MHz, $N = 15$ and $\Delta t = 1$ μ s, that is for a pulse area of 2π . The difference between the two excitation regimes shown in trace (i) and (ii) is striking: instead of transmission peaks at detunings such that $\delta\Delta t = 2m\pi$ with $m \in \mathbb{Z}$, absorption peaks occur for $\delta\Delta t = (2m + 1)\pi$.

This $\mathcal{A} = 2\pi$ regime is in fact reminiscent of the Autler–Townes effect where, under continuous wave excitation (CW) and under saturation ($\Omega_2 \gg \gamma$), an absorption doublet appears at $\delta = \pm\Omega_2/2$ [23]. Here, when $\mathcal{A} = 2\pi$, $\sigma_{13} = 0$ at the end of each excitation pulse, so the induced decay has no effect on the coherences. To understand why the absorption peaks occur at $\delta\Delta t = (2m + 1)\pi$ then, it is instructive to define an effective Rabi frequency Ω_{eff} for the whole duration Δt , so as to tend and to eventually compare to the quasi-continuous driving (CW). Defining a Rabi frequency for a duration Δt is possible here because controlled decay has no influence when $\mathcal{A} = 2\pi$. We define Ω_{eff} as the Rabi frequency that would populate the excited state during a time Δt with the same probability as a shorter excitation at a Rabi frequency Ω_2 for a time t_1 . Equating the pulse areas, we obtain $\Omega_{\text{eff}}\Delta t = \Omega_2 t_1$. Since $\mathcal{A} = 2\pi$ here, we get $\Omega_{\text{eff}} = 2\pi/\Delta t$. The two first absorption peaks appear at $\delta = \pm\pi/\Delta t$ which means $\delta = \pm\Omega_{\text{eff}}/2$. This analysis shows that the doublets appear at the same frequencies as the CW Autler–Townes doublets. This also shows that the transition from EIT to Autler–Townes, also investigated in [24, 25], can be observed using a Λ -scheme with controlled dissipation.

3. Prospects for metrology

The narrow transmission lines in this stroboscopic state preparation have implications both in atomic clocks or magnetometry. CPT in fact already found use in precision measurements of atomic transitions [5]. Here we are interested in the performance of the pulsed-CPT for metrology, such as magnetic field or time measurements. Atomic clocks or magnetometers often use Ramsey sequences, where two $\pi/2$ pulses separated by a time T are used to drive a two-level system. In such a pulsed regime, scanning the laser frequency gives rise to a sinusoidal spectrum with periodicity $1/T$, providing a means to precisely estimate the atomic transition without power broadening. The observed fringe contrast will be given by the coherence time of the transition and so is the precision of the frequency measurement [5, 6].

Ramsey-CPT not only minimizes power broadening but it uses sub-natural lines [5]. The principle is to first prepare a dark state in the three-level system, to let the ground state coherence evolve ‘in the dark’ and to measure the evolution of the ground state by applying a second pair of identical read-out pulses. If the lasers are two-photon detuned, the initial dark state population is transferred to the bright state so the fluorescence (or the



absorption) is increased. This provides a means to read-out the atomic frequency close to the two-photon resonance condition. Here, due to the multiple interferences, the presented pulsed-CPT scheme will show even narrower lines so one could expect a high metrological performance. We show that this is not the case.

The frequency stability of clocks are typically characterized by the Allan deviation [26] which, in the presence of white frequency noise, reads

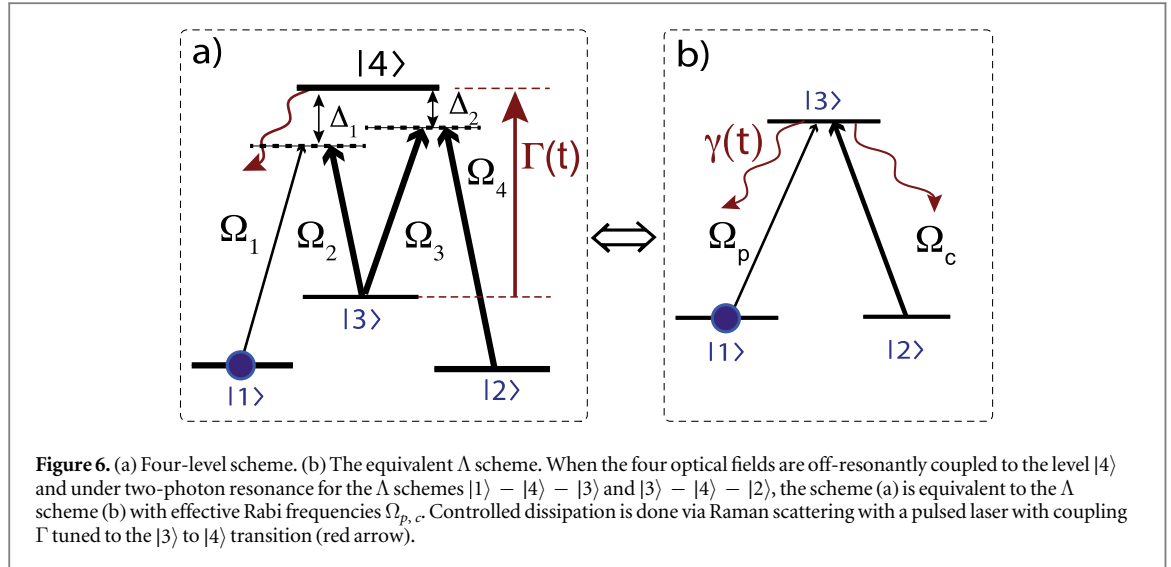
$$\sigma_A(\tau) = \frac{1}{\nu_{\text{at}} \left(\frac{\partial S(\nu)}{\partial \nu} \right)_{\nu_m}} \sqrt{\frac{T_c}{\tau}},$$

where T_c is the time of an interrogation cycle, τ is the averaging time, ν_{at} is the atomic resonance frequency, σ_S is the noise of the measured signal S and ν_m is the frequency at which the signal is measured. A small Allan deviation indicates a high precision in the frequency estimation. Magnetometers can be characterized in the very same way, the signal S being proportional to the magnetic moment [27].

Here, we compute $\sigma_A(\tau)$ for the pulsed-CPT and Ramsey-CPT schemes and quantify their performances as a function of the number of steps and for various decoherence rates in the ground state. To avoid optimization complications related to the choice of probe intensity, we chose to use fluorescence instead of transmission read-out for both schemes and use $\Omega_1 = \Omega_2$ as in [19]. Further, we use a pulse area far below 2π to be in the EIT regime. The analytical solutions presented earlier cannot be used here since we need to compute the excited state population instead of the coherence. We thus resort to numerical simulations and use the XMDS package to solve the full Bloch equations [28].

The fluorescence signal is acquired during each de-excitation pulse (that is when γ is on), except from the first one. The signal acquired during the n th decay process is directly proportional to the population at the end of the n th excitation pulse $\sigma_{33}(n\Delta t + t_1)$. In order to make it independent on the actual experimental apparatus (collection efficiency, photodetector gain, number of atoms, ect.) the Allan deviation σ_A is normalized to that of a two-pulse pulsed-CPT experiment without ground state decoherence (we write it $\sigma_A^{N=2}$). For a fair comparison between the pulsed-CPT and Ramsey-CPT schemes, we use the same total sequence time T_c . Increasing the number of steps within T_c means that the signal will increase and that the precession time between each pulse will decrease. Note that, even with the Ramsey-CPT scheme, more than 2 pulses are usually required in order to gather signal statistics and thus to optimize the Allan deviation.

The populations are first prepared in the dark state. The Allan deviation (measured for the value of ν_m which minimizes it) is plotted in figure 5(a) as a function of the number of steps for different γ_0 . The results for $\overline{\sigma}_A = \sigma_A / \sigma_A^{N=2}$ are plotted for $\gamma_0/2\pi$ varying from 0 to 38.2 kHz in steps of 6.4 kHz. We observe that for each decoherence rate, an optimal number of steps N_{opt} is found that minimizes $\overline{\sigma}_A$. This can be understood as follows: for $N < N_{\text{opt}}$, the spectral lines are not optimally narrow because the multiple-interferences are not at play. For $N = N_{\text{opt}}$ however, we are in the multiple-interferences regime. As it can be expected also, the minimum of the Allan deviation decreases when γ_0 increases. As the decoherence rate increases, more pulses are indeed needed to preserve the dark state so the optimal number of steps increases with γ_0 . When N increases



again above N_{opt} , the precession time is reduced, therefore the linewidth increases and so does the Allan deviation (see figure A2).

It is instructive to compare this scheme with the well-established Ramsey-CPT protocol. Simulations for Ramsey-CPT are presented in figure 5(b), where the number of steps and decoherence rates in the ground state are also varied. The main difference with pulsed-CPT with controlled dissipation is that the decay from the excited state to the ground state takes place at all times and that, for the Ramsey-CPT sequence, the photoluminescence signal is accumulated over all the excitation pulses [5]. We chose an area \mathcal{A} which totally prepares the dark state at the end of each pulse. The results for the Allan deviation are also shown for $\gamma_0/(2\pi)$ varying from 0 to 38.2 kHz in steps of 6.4 kHz (from bottom to top). The general trend for the Allan deviation is similar than for pulsed-CPT: when γ_0 increases, more pulses are needed to optimize σ_A as a result of a compromise between signal strength and ground state coherence amplitude. The optimum Allan deviation is on the same order of magnitude as for the pulsed-CPT with controlled decay. The dotted-dashed line in figures 5(a) and (b), shows the Allan deviation minima. As discussed, the minima increase with γ_0 and require a larger and larger number of steps as γ_0 increase for both Ramsey-CPT and pulsed-CPT protocols. The horizontal dashed line shows that the precision is slightly better when using the Ramsey-CPT for $\gamma_0 = 0$, which in fact holds for all ground state decoherence rates.

4. Experimental implementation

The presented scheme was already realized in the microwave regime using NV centers in diamonds using coupled electronic and nuclear spins [19]. It might be beneficial to use optical fields and enlarge the range of applications to, for instance, ultra-cold atoms. We now discuss a possible way to implement such a pulsed-CPT with controlled dissipation using neutral alkali atoms and trapped ions.

Alkalies. In order to realize this scheme with alkali atoms, one possibility is to engineer an effective three level system using four atomic levels and two Raman transitions as depicted in figure 6(a). This can for instance be realized with all isotopes of rubidium or cesium on the $F \rightarrow F - 1$ transitions of the D_1 and D_2 lines. Provided the four lasers are detuned by more than several excited state linewidths, we can adiabatically eliminate the state $|4\rangle$ and write $|\frac{\partial \sigma_{i4}}{\partial t}| \ll |\Delta \sigma_{i4}|$, where $i = 1, 2, 3$ for all the optical transitions. This means that two Raman transitions $|1\rangle - |4\rangle - |3\rangle$ and $|3\rangle - |4\rangle - |2\rangle$ coherently drive the long-lived transitions $|1\rangle - |3\rangle$ and $|2\rangle - |3\rangle$. The resulting effective Rabi frequencies on transition $|1\rangle - |3\rangle$ and $|2\rangle - |3\rangle$ are given by $\Omega_p = \Omega_1 \Omega_2 / \Delta_1$ and $\Omega_c = \Omega_3 \Omega_4 / \Delta_2$ respectively. We also require the difference between the detunings Δ_1 and Δ_2 to be greater than the width of these two Raman transitions. This means that $\Delta_1 - \Delta_2 \gg (\Omega_p, \Omega_c)$. If this condition is not satisfied, ground state coherence between the ground state $|1\rangle$ and $|2\rangle$ generated solely by fields 1 and 4 would take place.

This four-level scheme is then equivalent to the three-level system shown figure 6(b). The lifetime of the decay from the state $|3\rangle$ can effectively be shortened via a spontaneous Raman scattering using a laser driving the transition between $|3\rangle$ and $|4\rangle$. The detection can be done by measuring the Raman scattered light intensity, or

the laser transmission in an EIT-like experiment. Combined with this pulsed-CPT technique, efficient clocks or magnetometers can thus be realized.

The coherence time in the two ground states $|1\rangle$ and $|2\rangle$ can be several milliseconds with trapped alkali atoms. Typical pulsed-EIT experiments require pulses that are shorter than the excited state decay time require femto-second lasers [13, 15, 17]. In comparison, the proposed pulsed-EIT can easily be observed on micro-second timescales so that light pulses can be generated simply using acousto-optic modulators. This in fact bears similarity with the experiment done in a rubidium cell in [29], where cavity-like features were observed using multiple interference on long-lived spin waves in a gradient echo memory [30]. Operating on microseconds time scale may have important practical consequences. For instance, it could be experimentally feasible to shape the relative phase between the laser pulses after each step in order to generate amplification of the probe [31] or to observe the step-by-step growth of the collective ground state spin wave amplitude via EIT.

Trapped ions. Another possible experimental implementation of the pulsed-CPT scheme is using trapped ions on a quadrupolar transition. For instance, using $^{40}\text{Ca}^+$, this transition is driven by a 729 nm laser tuned to the $S_{1/2}$ to $D_{5/2}$. A Λ -system can be realized using the Zeeman sublevels $S_{1/2}(m = 1/2)$ and $S_{1/2}(m = -1/2)$ and a single excited Zeeman levels in the $D_{5/2}$ manifold [32]. A laser at 854nm, tuned to the $D_{5/2}$ to $P_{3/2}$ transition can then induce spontaneous Raman scattering back to the two ground states of $S_{1/2}$. Repeating sequences of 729 + 854 nm excitations thus realizes the pulsed-CPT protocol with controlled dissipation using the long-lived $D_{5/2}$ excited state.

Differential AC-Stark shifts. One well-known issue with optical metrology is the differential AC-stark shift induced by other nearby electronic levels here. This effect comes from the two optical fields that drive the Λ scheme, which can off-resonantly couple to these extra levels and generate a fictitious magnetic field proportional to the degree of circular polarization. This induces systematic shifts that are equivalent to a two photon detuning. Estimating precisely differential light shifts in the case of pulsed-CPT is, in general, complicated since they depend crucially on the level structure. However, other schemes, such as hyper-Ramsey interferometry [33] or Ramsey-comb spectroscopy technique [34, 35] have been proposed to mitigate parasitic effects of the light shifts. Using these proposals in combination with pulsed-CPT and controlled dissipation may enhance the metrological precision and will be left to further studies.

5. Conclusion

We studied analytically the dynamics of a three-level system driven by a pulsed train of coherent fields in the presence of a controlled decay from the excited state. Formulas for the width of the transmission window were found and Autler–Townes doublets were recovered for pulse areas that are multiple of 2π . We compare the Allan deviation of the protocol to the Ramsey-CPT scheme with metrological applications in mind and demonstrate that they perform almost equally well. We have also shown that it is possible to observe the step-by-step growth of the dark-state amplitude using several experimental platforms. In general, this work adds a new dimension to CPT and EIT. Using more evolved pulse protocols, it may be possible to create ultra-narrow lines and use it for more efficient atomic clocks, magnetometers or for new light storage protocols [36].

Acknowledgments

We acknowledge helpful discussions with Thomas Zanon-Willette. This research has been partially funded by the French National Research Agency (ANR) through the project SMEQUI. RC acknowledges the financial support from Fondecyt Postdoctorado No. 3160154 and the International Cooperative Program ECOS-CONICYT 2016 grant number C16 E04

Appendix. Analytical solution

We list here the full Bloch equations that are used to describe the pulsed-CPT scheme with a controlled dissipation $\gamma(t)$ from the excited state. They read :

$$\begin{cases} \dot{\sigma}_{13} = -\left(\frac{\gamma(t)}{2} + i\delta\right)\sigma_{13} + i\frac{\Omega_1}{2}(\sigma_{11} - \sigma_{33}) + i\frac{\Omega_2}{2}\sigma_{12} \\ \dot{\sigma}_{12} = -(\gamma_0 + i\delta)\sigma_{12} + i\frac{\Omega_2}{2}\sigma_{13} - i\frac{\Omega_1}{2}\sigma_{23}^* \\ \dot{\sigma}_{23} = -\frac{\gamma(t)}{2}\sigma_{23} + i\frac{\Omega_2}{2}(\sigma_{22} - \sigma_{33}) + i\frac{\Omega_1}{2}\sigma_{13}^* \\ \dot{\sigma}_{11} = \gamma(t)\sigma_{33} + i\frac{\Omega_1}{2}\sigma_{13} - i\frac{\Omega_1}{2}\sigma_{13}^* \\ \dot{\sigma}_{22} = \gamma(t)\sigma_{33} + i\frac{\Omega_2}{2}\sigma_{23} - i\frac{\Omega_2}{2}\sigma_{23}^* \\ \dot{\sigma}_{33} = -\dot{\sigma}_{11} - \dot{\sigma}_{22}. \end{cases} \quad (\text{A1})$$

In the following, we set $\gamma_0 = 0$. If the Rabi frequency of the field 1 is much smaller than the Rabi frequency of the field 2, we have $\sigma_{11} \approx 1$, $\sigma_{22} \approx 0$ and $\sigma_{23} \approx 0$, so that

$$\begin{cases} \dot{\sigma}_{13} = i\delta\sigma_{13} + i\frac{\Omega_1}{2} + i\frac{\Omega_2}{2}\sigma_{12} - \frac{\gamma(t)}{2}\sigma_{13} \\ \dot{\sigma}_{12} = i\delta\sigma_{12} + i\frac{\Omega_2}{2}\sigma_{13}. \end{cases} \quad (\text{A2})$$

The solution for the n th step of the sequence is given by the equations

$$\sigma_{12}(t) = \begin{cases} e^{i\delta t}(A_n e^{i\frac{\Omega_2}{2}t} + B_n e^{-i\frac{\Omega_2}{2}t}) + \alpha & \text{if } t \in [(n-1)\Delta t, (n-1)\Delta t + t_1] \\ e^{i\delta(t - ((n-1)\Delta t + t_1))}\sigma_{12}((n-1)\Delta t + t_1) & \text{if } t \in](n-1)\Delta t + t_1, n\Delta t], \end{cases} \quad (\text{A3})$$

and

$$\sigma_{13}(t) = \begin{cases} e^{i\delta t}(A_n e^{i\frac{\Omega_2}{2}t} - B_n e^{-i\frac{\Omega_2}{2}t}) - 2\frac{\delta}{\Omega_2}\alpha & \text{si } t \in [(n-1)\Delta t, (n-1)\Delta t + t_1] \\ e^{i(\delta - \gamma)(t - ((n-1)\Delta t + t_1))}\sigma_{13}((n-1)\Delta t + t_1) & \text{si } t \in](n-1)\Delta t + t_1, n\Delta t]. \end{cases} \quad (\text{A4})$$

Where $\alpha = \frac{1}{2} \frac{\Omega_1 \Omega_2}{\delta^2 - \left(\frac{\Omega_2}{2}\right)^2}$. The initial conditions $\sigma_{12}(0) = 0$ and $\sigma_{13}(0) = 0$ give $A_1 = \alpha \frac{\delta - \frac{\Omega_2}{2}}{\Omega_2}$ and $B_1 = -A_1 - \alpha$.

The continuity of σ_{12} and the hypothesis $\sigma_{13}(n\Delta t) = 0$ for all n is valid for full de-excitation and give the following expression for A_n and B_n ⁶

$$\begin{aligned} A_{n+1} &= c^n \left(A_1 + k \frac{d - \left(\frac{d}{c}\right)^{n+1}}{1 - \frac{d}{c}} \right) \\ B_{n+1} &= A_{n+1} e^{i\Omega_2 n \Delta t} - 2\alpha \frac{\delta}{\Omega_2} e^{i\left(\frac{\Omega_2}{2} - \delta\right)n \Delta t}. \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

In the equation (A5), $c = e^{-i\frac{\Omega_2}{2}\Delta t} \cos\left(\frac{\Omega_2}{2}t_1\right)$,

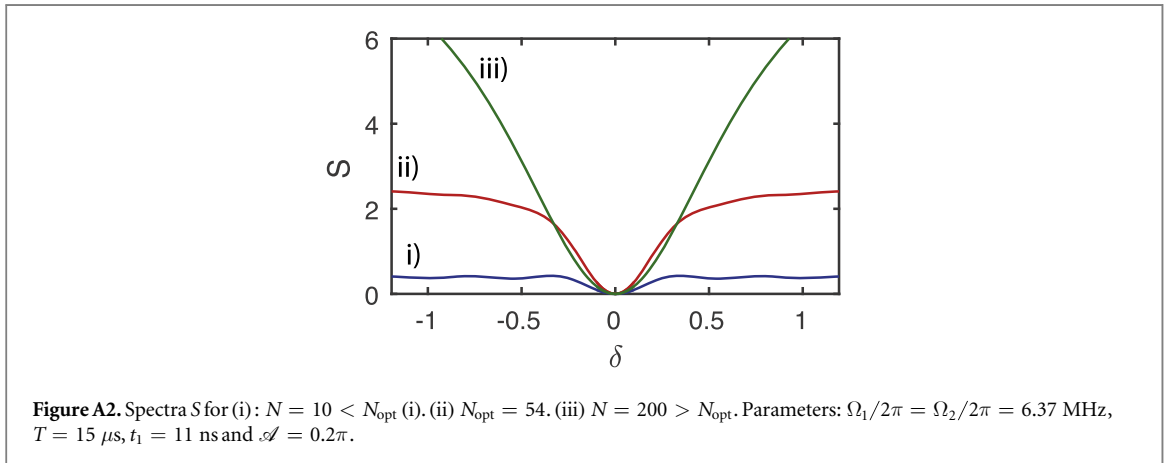
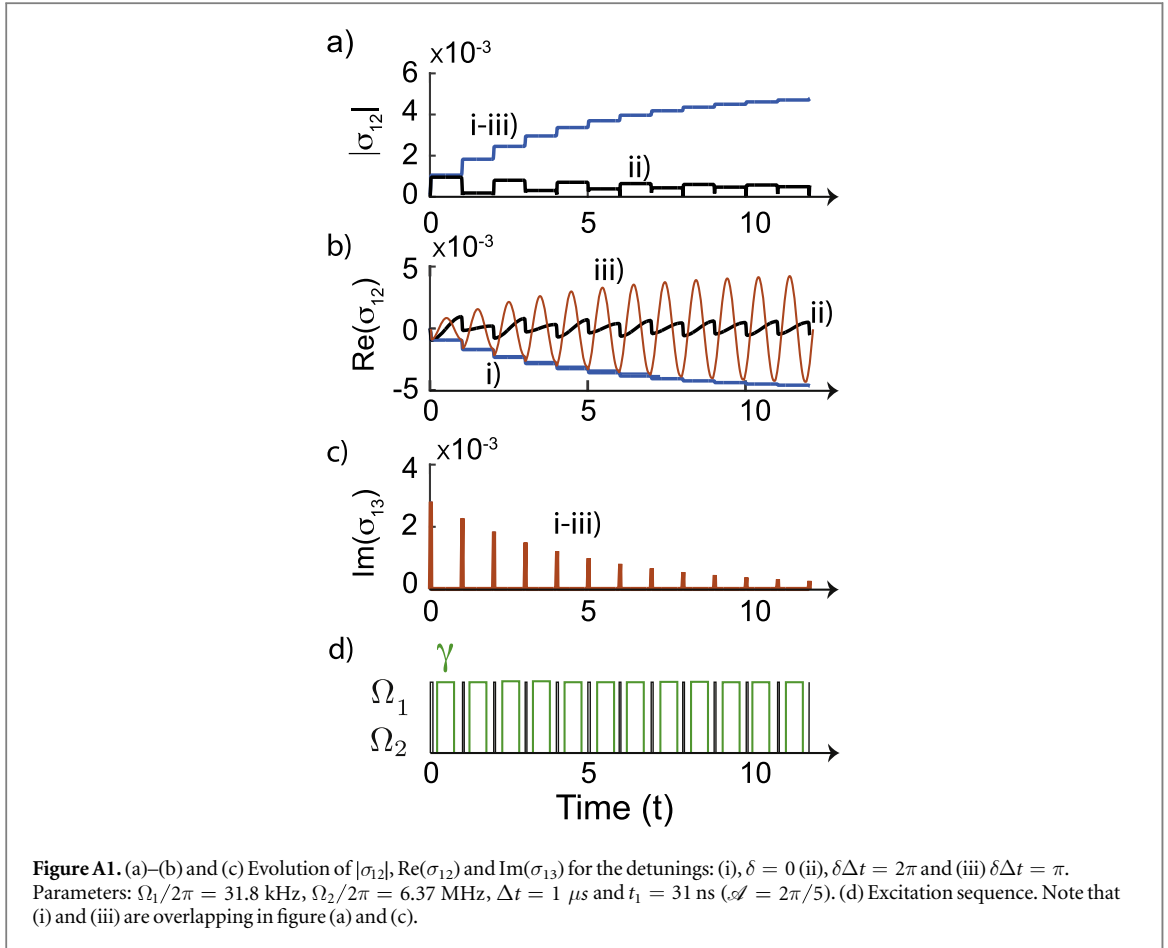
$$k = \frac{\alpha}{2} \left(e^{i\delta(\Delta t - t_1)} - 1 + 2\frac{\delta}{\Omega_2} (1 - e^{-i\frac{\Omega_2}{2}t_1} e^{i\delta\Delta t}) \right)$$

and $d = e^{-i\left(\frac{\Omega_2}{2} + \delta\right)\Delta t}$.

The time evolution of the coherences is plotted in figures A1(a)–(c) for a small pulse area and for three different detunings of Ω_1 . Trace (i) corresponds to the resonance case $\delta = 0$, trace (ii), $\delta = \pi/\Delta t$ and trace (iii) $\delta = 2\pi/\Delta t$. For $\delta = 0$ and $\delta = 2\pi/\Delta t$, we observe that the coherences σ_{13} tend to 0 when N increases, which corresponds to the preparation of the dark state: after enough pulses Ω_1 does not interact anymore with the atoms. We also see that for those two δ , the atomic coherence reaches a steady state. We note that the evolutions of $|\sigma_{12}|$ are exactly the same for the two first detunings because they have the same phase and amplitude at the beginning of each pulse.

Three fluorescence spectra used to estimate the Allan deviation for the pulsed-CPT are plotted in figure A2. They correspond to different sequences that have the same total length and pulse area but for different number

⁶ The recursive A_n is of the form $u_{n+1} = cu_n + kd^n$



of pulses. The signal is accumulated over all the de-excitation pulses except for the first one. Trace (i), (ii) and (iii) show spectra for $N = 10$, $N = 54$ and $N = 200$ respectively. For $N < N_{\text{opt}}$, the signal is not accumulated enough and so the photoluminescence rate drop is not steep yet because of the low number of excitation pulses. For $N > N_{\text{opt}}$, Δt decreases as the number of pulses increases, which leads to a dilatation of the spectrum and thus reduces the slope of the spectrum close to ν_m (see figure A2).

References

- [1] Gray H R, Whitley R M and Stroud C R 1978 *Opt. Lett.* **3** 218
- [2] Fleischhauer M, Imamoglu A and Marangos J P 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 633
- [3] Ni K-K, Ospelkaus S, de Miranda M H G, Pe'er A, Neyenhuis B, Zirbel J J, Kotochigova S, Julienne P S, Jin D S and Ye J 2008 *Science* **322** 231
- [4] Aspect A, Arimondo E, Kaiser R, Vansteenkiste N and Cohen-Tannoudji C 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 826
- [5] Vanier J 2005 *Appl. Phys. B* **81** 421

- [6] Hafiz M A, Brazhnikov D, Coget G, Taichenachev A, Yudin V, de Clercq E and Boudot R 2017 *New J. Phys.* **19** 073028
- [7] Phillips D F, Fleischhauer A, Mair A, Walsworth R L and Lukin M D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 783
- [8] Liu C, Dutton Z, Behroozi C H and Hau L V 2001 *Nature* **409** 490
- [9] Kocharovskaya O A and Khanin Y I 1998 *Sov. Phys. JETP Lett.* **48** 630
- [10] Moreno M P and Vianna S S 2011 *J. Opt. Soc. Am. B* **28** 1124
- [11] Soares A A and de Araujo L E E 2007 *Phys. Rev. A* **76** 043818
- [12] Soares A A and de Araujo L E E 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 085003
- [13] Soares A A and de Araujo L E E 2009 *Phys. Rev. A* **80** 013832
- [14] Ilinova E and Derevianko A 2012 *Phys. Rev. A* **86** 013423
- [15] Sautenkov V A, Rostovtsev Y V, Ye C Y, Welch G R, Kocharovskaya O and Scully M O 2005 *Phys. Rev. A* **71** 063804
- [16] Arissian L and Diels J-C 2006 *Opt. Commun.* **264** 169
- [17] Campbell G, Ordog A and Lvovsky A I 2009 *New J. Phys.* **11** 103021
- [18] Simon C, de Riedmatten H, Afzelius M, Sangouard N, Zbinden H and Gisin N 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 190503
- [19] Jamonneau P, Hétet G, Dréau A, Roch J-F and Jacques V 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 043603
- [20] Gorshkov A V, André A, Fleischhauer M, Sørensen A S and Lukin M D 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 123601
- [21] Kuhn A 2015 *Cavity Induced Interfacing of Atoms and Light* (Cham: Springer International Publishing) pp 3–38
- [22] Slodička L, Hétet G, Hennrich M and Blatt R 2015 *Free Space Interference Experiments with Single Photons and Single Ions* (Cham: Springer International Publishing) pp 99–124
- [23] Autler S H and Townes C H 1955 *Phys. Rev.* **100** 703
- [24] Giner L et al 2013 *Phys. Rev. A* **87** 013823
- [25] Anisimov P M, Dowling J P and Sanders B C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 163604
- [26] Allan D W 1966 *Proc. IEEE* **54** 221
- [27] Rondin L, Tetienne J-P, Hingant T, Roch J-F, Maletinsky P and Jacques V 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 056503
- [28] Dennis G R, Hope J J and Johnsson M T 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 201
- [29] Pinel O, Everett J L, Hosseini M, Campbell G T, Buchler B C and Lam P K 2015 *Sci. Rep.* **5** 17633
- [30] Hétet G, Hosseini M, Sparkes B M, Oblak D, Lam P K and Buchler B C 2008 *Opt. Lett.* **33** 2323
- [31] Kocharovskaya O 1992 *Phys. Rep.* **219** 175
- [32] Schmidt-Kaler F, Gulde S, Riebe M, Deuschle T, Kreuter A, Lancaster G, Becher C, Eschner J, Hffner H and Blatt R 2003 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** 623
- [33] Yudin V I, Taichenachev A V, Oates C W, Barber Z W, Lemke N D, Ludlow A D, Sterr U, Lisdat C and Riehle F 2010 *Phys. Rev. A* **82** 011804
- [34] Morgenweg J, Barmes I and Eikema K S E 2014 *Nat Phys.* **10** 30
- [35] Morgenweg J and Eikema K S E 2014 *Phys. Rev. A* **89** 052510
- [36] Saglamyurek E, Hrushevskiy T, Rastogi A, Heshami K and LeBlanc L J 2017 arXiv:1710.08902

RÉSUMÉ

Le travail décrit dans ce manuscrit porte sur l'élaboration d'une interface atome-champ originale pour un émetteur de la matière condensée : un système de demi-cavité composé d'un miroir et d'une lentille à forte ouverture numérique. Ce système permet de contrôler et en particulier d'augmenter le temps de vie d'un dipôle niché au sein d'un cristal situé au point focal de la lentille alors même que la distance entre l'atome et le miroir est très grande devant la longueur d'onde. Utiliser un tel système permet aussi d'obtenir une interaction forte entre un champ résonant fortement focalisé et l'atome. Pour cet objectif, les centres colorés du diamant sont des atomes artificiels de choix car ils présentent des propriétés de photoluminescence exceptionnelles.

Une grande partie du travail effectué durant cette thèse a été dédiée à l'élaboration d'une plateforme expérimentale permettant d'étudier les propriétés de photoluminescence dans le domaine visible de systèmes de la matière condensée à température cryogénique afin de trouver les émetteurs adéquats pour réaliser cette interface. Nous avons caractérisé de nouveaux échantillons dans le cadre de collaborations avec des laboratoires spécialisés dans la croissance du diamant, en particulier des nanodiamants contenant des centres SiV^- et GeV^- aux propriétés optiques prometteuses.

La photoluminescence de pointes en diamant nanométriques contenant des centres SiV^- a été particulièrement étudiée. Un effet de photochromisme a été observé et nous a permis de mesurer la largeur de raie homogène d'un ensemble de centres SiV^- élargi inhomogènement. Cette largeur se rapproche de la limite radiative. Nous donnons une explication de ce phénomène de photochromisme corroborée par différentes mesures.

Enfin, des expériences préliminaires ont été réalisées en demi-cavité. Nous montrons comment la modification du temps de vie peut être mesurée en présence d'élargissement inhomogène en utilisant un second interféromètre en aval de la demi-cavité.

MOTS CLÉS

Centres colorés du diamant, demi-cavité, photochromisme, interface lumière-matière...

ABSTRACT

This dissertation presents the elaboration of an original atom-light interface in the solid-state : a half-cavity made out of a mirror and a high numerical aperture lens that allows control and more specifically enhancement of the lifetime of a dipole located at the focus of the lens. Such a system also allows strong interaction between the dipole and a highly focused field given that the field can be totally reflected by the dipole. Diamond colored centers are suitable artificial atoms as they exhibit outstanding optical properties.

The major part of the work realized during this PhD was dedicated to the elaboration of an experimental platform to study photoluminescence properties of condensed matter systems in the visible domain at cryogenic temperatures and to find suitable emitters for an efficient atom-field interface. This set up allows us to characterize new samples as part of collaborations with teams specialized in diamond synthesis, in particular, SiV^- and GeV^- embedded in nanodiamonds synthesized by chemical vapor deposition. They exhibit sub-GHz linewidths which is very promising for quantum electrodynamics experiments.

Optical properties of SiV^- centers embedded in diamond nanopillars have been extensively studied. Photochromism has been observed and allows us to measure the homogeneous linewidth of inhomogeneously broadened SiV^- center ensembles. This linewidth is close to be lifetime limited. We try to explain this photochromism effect with different hypotheses corroborated by measurements.

Finally, preliminary results have been obtained using a half-cavity. We show how the modification of the lifetime is measured when inhomogeneous broadening is present, by using another interferometer in addition to the half-cavity.

KEYWORDS

Diamond color centers, half-cavity, photochromism, light-matter interface...