



HAL
open science

Couplage déterministe de nanodiamants contenant des centres azote-lacune à des nano-antennes de silicium par nanoxérographie-AFM : vers le contrôle de l'émission de sources de photons uniques

Mélodie Humbert

► To cite this version:

Mélodie Humbert. Couplage déterministe de nanodiamants contenant des centres azote-lacune à des nano-antennes de silicium par nanoxérographie-AFM : vers le contrôle de l'émission de sources de photons uniques. Physique [physics]. INSA de Toulouse, 2022. Français. NNT : 2022ISAT0014 . tel-03772709

HAL Id: tel-03772709

<https://theses.hal.science/tel-03772709>

Submitted on 8 Sep 2022

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

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de
Toulouse

Présentée et soutenue par
Mélodie HUMBERT

Le 2 juin 2022

**Couplage déterministe de nanodiamants contenant des centres
azote-lacune à des nano-antennes de silicium par
nanoxérographie-AFM : vers le contrôle de l'émission de sources
de photons uniques**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIÈRE - Toulouse**

Spécialité : **Nanophysique**

Unités de recherche :

LPCNO - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets
CEMES - Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales

Thèse dirigée par
Laurence RESSIER et Aurélien CUCHE

Jury

Mme Agnès MAÎTRE, Rapporteuse
M. Guillaume BACHELIER, Rapporteur
M. Davy GÉRARD, Examineur
Mme Laurence RESSIER, Directrice de thèse
M. Aurélien CUCHE, Co-directeur de thèse
M. Olivier GAUTHIER-LAFAYE, Président

A mon grand-père Roland

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les équipes de direction du LPCNO et du CEMES d'avoir accepté que je conduise mes travaux de thèse dans ces deux laboratoires.

Je tiens également à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail *via* la lecture de ce manuscrit et lors de la soutenance : la rapporteure Agnès Maître, le rapporteur Guillaume Bachelier, l'examinateur Davy Gérard et le président du jury Olivier Gauthier-Lafaye.

Je remercie tout particulièrement ma directrice de thèse Laurence Ressler et mon co-directeur de thèse Aurélien Cuche de m'avoir fait confiance pour effectuer cette thèse, malgré une candidature tardive, et pour leur accueil dans les équipes Nanotech et Nano-Optique & Nanomatériaux pour l'Optique (NeO) respectivement. Laurence, merci pour ton encadrement, tes conseils en nanoxérographie, ta rigueur mais aussi ton écoute et ta patience. Aurélien, merci beaucoup pour ton optimisme, pour ton support pendant les longues campagnes de mesures optiques et pour tes enseignements en nano-optique.

J'ai eu la chance d'être très bien entourée durant ces années de thèse, que ce soit au LPCNO ou au CEMES. Pour cela, je remercie chaleureusement :

- Etienne et François, qui ont toujours répondu de manière volontaire, pédagogique et rapide à mes sollicitations diverses. Merci pour votre disponibilité, vos précieux conseils et votre aide plus générale.
- Romain P., qui m'a accueillie dans l'équipe, supportée et encouragée avec une constance et une bienveillance incroyables. Je te remercie pour ces moments agréables passés au bureau et en dehors, et pour avoir su me remotiver et me rassurer dans les moments plus difficiles.
- Louis V., Simon R., Clyde : merci pour votre bonne humeur, votre humour, les conseils scientifiques et personnels, et votre intérêt envers mes travaux.
- Clément et Adelin, le binôme iconique ! J'ai énormément apprécié votre compagnie, même si mes passages au bureau étaient furtifs. Clément, j'espère que tu ne m'en veux pas trop pour mes blagues récurrentes sur ton accent particulier. Adelin, je te souhaite de conserver ce sens de la tranquillité qui te caractérise tant. Merci aussi pour votre aide concernant les simulations numériques.
- Gaëtan, le seul l'unique : merci pour ta joie communicative. Ça a été très agréable de t'avoir comme collègue de bureau. Bon courage pour cette dernière ligne droite, je te souhaite de t'épanouir dans tes projets futurs (musicaux, scientifiques et autres !).

- Louis M., Adrien, ainsi que les « nouveaux » collègues Matthieu, Calvin, Emre, Aïssatou : merci pour le dynamisme et la joie que vous avez contribué à apporter au quotidien au laboratoire.
- Romain H., qui a repris ce travail et amènera, je l'espère, le couplage émetteurs/antennes par nanoxérographie encore plus loin. Ça a été un réel plaisir de travailler avec toi. Je te remercie sincèrement pour tes conseils et ta sympathie.

Merci aussi à tous les autres membres du LPCNO et du CEMES avec qui j'ai été amenée à travailler ou interagir : Vincent, Robin, Cécile, Elodie, Jérémie, Sébastien, Jean-Marie, Giuseppe... Merci plus généralement aux membres des équipes Nanotech et NeO, des services optique et informatique du CEMES, et au personnel administratif du LPCNO et du CEMES.

Je souhaite également remercier Vincent Larrey et Frank Fournel du CEA-Leti, Guilhem Larrieu, Aurélie Lecestre et Nicolas Mallet du LAAS, Yannick Hallez du LGC, et Gérard Colas des Francs de l'ICB, pour leur investissement dans les différentes collaborations qui ont été menées, et qui ont permis d'obtenir les résultats présentés dans cette thèse. Un immense merci à Peter Wiecha pour sa contribution dans ces projets, les conseils concernant pyGDM et la réactivité et la patience dont il a fait preuve.

Je garde aussi de très bons souvenirs des moments passés ces dernières années avec mes amis extérieurs aux laboratoires, et qui ont suivi mes aventures de thésarde avec beaucoup d'intérêt : Léa, Sophie, Simon P., Louise, Colin, Jeanne... Merci à mon colocataire modèle Luca pour les pizzas et autres pépites italiennes, pour sa bonne humeur et sa bienveillance. Je te souhaite une bonne fin de thèse et beaucoup de réussite pour la suite.

Merci aux copains du badminton pour ces moments de convivialité et de défoulement sur les terrains. Amélie, ma voisine et amie badiste, je ne saurai te remercier assez pour ta fiabilité à toute épreuve, ta disponibilité, ton soutien, et tes petites attentions en particulier pendant la dernière ligne droite.

J'exprime toute ma gratitude à Peter V. pour son accompagnement et ses encouragements pendant toute cette thèse. Merci aussi d'avoir accepté de relire et corriger mes communications en anglais. Ta patience et ta bienveillance incroyables m'ont été précieuses, en particulier pendant la rédaction.

Je remercie du fond du cœur ma famille de m'avoir permis de faire des études et de m'avoir soutenue pendant la thèse. Un grand merci à mes grands-mères Marie-Claude et Arlette pour les rendez-vous téléphoniques hebdomadaires qui ont ponctué toute la période de rédaction et que j'ai tant appréciés. J'adresse un remerciement tout particulier à ma sœur incroyable Océane pour ses conseils toujours justes et pour son soutien et sa solidarité indéfectibles.

Enfin, je remercie mon grand-père Roland qui m'a transmis, je crois, son sens de l'organisation et sa persévérance, qui a toujours manifesté un intérêt sincère pour mes projets et m'a encouragée à suivre ma voie. Je lui dédie ce manuscrit.

Sommaire

Introduction.....	1
Chapitre I : Emetteurs de photons uniques pour la nano-optique	4
<i>I.1 Sources locales de photons uniques.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2 Contrôle de la luminescence d'émetteurs quantiques par des micro-cavités et nano-antennes optiques.....</i>	<i>18</i>
<i>I.3 Système retenu et outils de caractérisation optique</i>	<i>29</i>
<i>I.4 Modélisation de l'interaction émetteur-antenne : méthode de la fonction de Green dyadique (GDM).....</i>	<i>38</i>
<i>I.5 Conclusion du Chapitre I.....</i>	<i>45</i>
<i>I.6 Références du Chapitre I.....</i>	<i>47</i>
Chapitre II : Propagation de photons uniques dans des nanofils de silicium	54
<i>II.1 Propagation dans un guide d'onde optique.....</i>	<i>56</i>
<i>II.2 Dispositif expérimental</i>	<i>61</i>
<i>II.3 Photodynamique des centres NV.....</i>	<i>65</i>
<i>II.4 Mesures hyperspectrales de la luminescence transmise par les nanofils.....</i>	<i>66</i>
<i>II.5 Analyse des modes de propagation</i>	<i>69</i>
<i>II.6 Efficacité du couplage</i>	<i>73</i>
<i>II.7 Conclusion du Chapitre II.....</i>	<i>84</i>
<i>II.8 Références du Chapitre II</i>	<i>86</i>
Chapitre III : Assemblage dirigé de nanodiamants par nanoxérographie-AFM	88
<i>III.1 Etat de l'art des techniques d'assemblage dirigé de nanodiamants.....</i>	<i>90</i>
<i>III.2 Description générale du procédé de nanoxérographie-AFM.....</i>	<i>105</i>
<i>III.3 Application de la nanoxérographie-AFM à l'assemblage de nanodiamants colloïdaux</i>	<i>120</i>
<i>III.4 Résultats de l'assemblage de nanodiamants.....</i>	<i>131</i>
<i>III.5 Conclusion du Chapitre III.....</i>	<i>159</i>
<i>III.6 Références du Chapitre III</i>	<i>161</i>

Chapitre IV : Assemblage de nanodiamants couplés avec des nano-antennes de silicium.	167
IV.1 <i>Intérêt des dimères diélectriques comme nano-antennes optiques</i>	169
IV.2 <i>Géométrie et réponse optique des dimères en silicium</i>	174
IV.3 <i>Assemblage de nanodiamants dans le gap des dimères</i>	182
IV.4 <i>Etude du couplage optique nanodiamants/dimères</i>	197
IV.5 <i>Perspectives</i>	210
IV.6 <i>Conclusion du Chapitre IV</i>	215
IV.7 <i>Références du Chapitre IV</i>	217
Conclusion	220
Annexes	224
<i>Annexe A : Equations principales de la GDM en unités SI</i>	224
<i>Annexe B : Copie des publications</i>	225

Introduction

La nano-optique s'intéresse au contrôle de l'interaction lumière-matière à l'échelle sub-longueur d'onde, notamment rendu possible par le développement des techniques de nano-fabrication (physiques et chimiques) et d'imagerie optique telles que le microscope optique en champ proche (NSOM) ou encore les microscopies de fluorescence à très haute résolution (illustrées dans ce dernier cas par le prix Nobel de Chimie de 2014). Une des branches de la nano-optique étudie le couplage entre des émetteurs et des structures optiques résonantes. Depuis les expériences fondatrices d'E. M. Purcell (1946) et K. H. Drexhage (1966), on sait en effet que l'émission spontanée n'est pas une propriété intrinsèque des émetteurs, mais qu'elle dépend au contraire de leur environnement électromagnétique local. Ces travaux ont motivé le développement de systèmes hybrides couplant des émetteurs quantiques (dont le rayonnement provient de transitions électroniques, comme par exemple des boîtes quantiques, des molécules fluorescentes, ou des centres colorés) à des résonateurs optiques afin de modifier et contrôler leur émission en champ lointain. Des cavités optiques ont été utilisées pour les premières expériences dans ce domaine, en accordant leurs résonances sur le spectre de luminescence des émetteurs. Cependant, de telles cavités sont de dimensions micrométriques, limitant leur intégration dans des nano-dispositifs optiques fonctionnels.

Pour pallier cette limitation, l'usage de nano-antennes optiques (par analogie aux antennes « classiques », mais redimensionnées ici aux fréquences optiques) s'est fortement développé durant la dernière décennie. Plasmoniques, diélectriques à haut indice de réfraction ou hybrides, ces dernières sont composées de nano-structures fortement polarisables, capables de confiner et d'exalter localement le champ électromagnétique aux échelles nanométriques, et éventuellement de propager un signal optique à deux dimensions. Les nano-structures de silicium ($n \sim 4$ dans le visible), par exemple, peuvent être employées à ces fins. Lorsque leurs dimensions sont de l'ordre de la centaine de nanomètres, celles-ci supportent des résonances de Mie (généralement dipolaires et quadrupolaires) dites électriques et magnétiques dans le spectre visible. Ces nano-structures présentent aussi de faibles pertes par absorption. Ainsi, leur utilisation comme nano-guides d'ondes ou comme nano-antennes optiques est prometteuse.

En plaçant des émetteurs quantiques dans le champ proche optique de ces nano-antennes, il devient possible d'optimiser les performances de sources de photons uniques comme des boîtes quantiques ou des centres azote-lacune dans le diamant (y compris à température ambiante) avec, à la clé, la perspective de nombreuses applications dans le domaine des technologies quantiques. Les variations spatiales de la densité d'états optiques locale (qui régit la photodynamique des émetteurs) peuvent être assez fortes au voisinage de telles nano-antennes. Ainsi, le couplage entre des émetteurs de photons uniques ponctuels et des nano-antennes optiques est très sensible aux variations de la distance relative entre ces

deux types d'éléments. Maîtriser le positionnement relatif d'un émetteur unique à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres est donc un défi expérimental majeur actuellement. Le contrôle du nombre d'émetteurs assemblés et de la sélectivité autour du système couplé constitue également un point critique.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent mes travaux de thèse, dont l'objectif est de coupler expérimentalement des centres azote-lacune (NV) contenus dans des nanodiamants à des nano-antennes de silicium, de manière à contrôler les propriétés optiques de ces émetteurs. Nous proposons pour cela de combiner deux approches, descendante et ascendante, afin de construire des systèmes hybrides composés d'antennes fabriquées par nanolithographie électronique et de nanodiamants colloïdaux.

Cette thèse a été menée au sein de l'équipe Nanotech du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) et de l'équipe Nano-Optique et Nanomatériaux pour l'Optique (NeO) du Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), sous la direction conjointe de Laurence Ressler et d'Aurélien Cuche. J'ai ainsi pu bénéficier de l'expertise de ces deux groupes dans le domaine de l'assemblage dirigé de nano-particules colloïdales par nanoxérogaphie par microscope à force atomique (AFM) et de la nano-optique quantique respectivement.

Une étude préliminaire sur un système couplé centres NV/nano-structures de silicium sans contrôle de la position des émetteurs par rapport aux structures a mis en lumière la nécessité de contrôler la position relative des centres NV par rapport aux nano-antennes, et a motivé le développement d'un protocole d'assemblage dirigé de nanodiamants par nanoxérogaphie-AFM pour répondre à cette problématique. Pour faciliter sa mise en œuvre, cet objectif final a été décomposé en deux sous-étapes. Nous avons cherché dans un premier temps à assembler des nanodiamants uniques sur un substrat non nano-structuré afin de valider les critères de sélectivité des assemblées et de contrôle du nombre de nanodiamants (et centres NV) qu'elles contiennent. L'assemblage dirigé de nanodiamants par nanoxérogaphie-AFM a été appliqué dans un second temps à des substrats nano-structurés pour démontrer la possibilité de contrôler la position de ces assemblées par rapport à des nano-antennes de silicium simples. Le plan de thèse reprend ces trois grandes étapes.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre détaillera le contexte dans lequel s'inscrivent ces travaux et qui nous a conduits à travailler avec un système hybride centres NV/nano-antennes de silicium. Nous décrirons ensuite le dispositif expérimental utilisé pour étudier la luminescence des centres NV et le couplage émetteurs-antennes. Enfin, nous présenterons la Méthode de la fonction de Green Dyadique sur laquelle nous nous baserons pour prédire la réponse optique des nano-antennes et pour modéliser le couplage de celles-ci avec les émetteurs dipolaires électriques.

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons expérimentalement et numériquement le couplage entre des nano-fils de silicium se comportant comme des guides d'ondes diélectriques et des centres NV contenus dans des nanodiamants situés à l'extrémité de ces nano-fils. La photodynamique de l'émetteur et la propagation de photons uniques dans ces structures seront analysées en terme de filtrage spatial et modal. Nous questionnerons également l'influence de la position relative de l'émetteur et de son orientation par rapport aux nano-fils sur l'efficacité du couplage.

Le troisième chapitre portera sur l'élaboration d'un protocole de nanoxérographie-AFM permettant l'assemblage dirigé d'un faible nombre de nanodiamants sur un substrat sans nano-antennes, pour valider la première étape de notre preuve de concept. Après avoir dressé un état de l'art des techniques de positionnement dirigé d'objets colloïdaux existantes et justifié le choix de la nanoxérographie-AFM, nous décrivons en détail cette méthode d'assemblage et l'influence des principaux paramètres expérimentaux. Enfin, nous proposerons un protocole d'assemblage avec des paramètres d'injection et de développement optimisés en vue d'obtenir des assemblées de nanodiamants ponctuelles, sélectives, et contenant seulement quelques nanodiamants (et quelques centres NV).

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous appliquerons la nanoxérographie-AFM au dépôt dirigé de quelques nanodiamants dans le *gap* de structures simples (des nano-dimères de silicium) de dimensions variables, dans le but de valider le positionnement relatif de centres NV sur des substrats nano-structurés et d'observer un effet Purcell. Nous étudierons expérimentalement et numériquement les variations d'intensité de luminescence des assemblées et les modifications de la photodynamique d'émission des centres NV dues à leur couplage avec ces nano-antennes. Nous clôturerons ce chapitre en évoquant les perspectives envisagées pour poursuivre le travail réalisé durant cette thèse, notamment en complexifiant la géométrie des nano-antennes afin de maximiser un effet optique particulier.

Pour terminer, nous mettrons en perspective les résultats majeurs obtenus au regard des objectifs initiaux dans une conclusion générale.

Chapitre I : Emetteurs de photons uniques pour la nano-optique

I.1	Sources locales de photons uniques	6
1.1.1	<i>Généralités sur la luminescence d'émetteurs quantiques</i>	<i>6</i>
1.1.2	<i>Statistique d'émission d'une source de photons uniques</i>	<i>10</i>
1.1.2.1	Distinction entre une source de lumière cohérente et quantique	10
1.1.2.2	Démonstration expérimentale de la statistique d'émission d'une source lumineuse : expérience de Hanbury Brown & Twiss.....	10
1.1.3	<i>Exemple d'application : la communication quantique.....</i>	<i>13</i>
1.1.4	<i>Exemples de sources de photons uniques</i>	<i>14</i>
1.1.4.1	Boîtes quantiques semi-conductrices	14
1.1.4.2	Molécules fluorescentes.....	15
1.1.4.3	Centres colorés dans le diamant	16
1.1.5	<i>Caractéristiques d'une source de photons uniques idéale pour la nano-optique..</i>	<i>17</i>
I.2	Contrôle de la luminescence d'émetteurs quantiques par des micro-cavités et nano-antennes optiques.....	18
1.2.1	<i>Effet Purcell et modification du taux de désexcitation d'un émetteur</i>	<i>18</i>
1.2.2	<i>Limitations des cavités optiques</i>	<i>19</i>
1.2.3	<i>Introduction aux nano-antennes optiques.....</i>	<i>20</i>
1.2.3.1	Rappels sur les nano-résonateurs optiques	20
1.2.3.2	Principe général des nano-antennes optiques.....	24
1.2.3.3	Classification des nano-antennes.....	26
1.2.3.4	Etat de l'art du couplage d'émetteurs de photons uniques à des nano-antenne optiques	27
I.3	Système retenu et outils de caractérisation optique	29
1.3.1	<i>Choix d'une source modèle : centres azote-lacune (NV) dans des nanodiamants</i>	<i>29</i>
1.3.1.1	Avantages des centres NV	29
1.3.1.2	Propriétés optiques des centres NV	29
1.3.2	<i>Choix des structures résonantes : nano-antennes de silicium</i>	<i>31</i>

1.3.2.1	Avantages des nano-antennes diélectriques à haut indice de réfraction par rapport aux nano-antennes plasmoniques.....	31
1.3.2.2	Etat de l'art du couplage entre une nano-antenne de silicium et un émetteur de photons uniques.....	33
1.3.3	<i>Outils de caractérisation optique de la luminescence des centres NV et du couplage émetteur-antenne</i>	<i>34</i>
1.3.3.1	Cartographies de luminescence	35
1.3.3.2	Fonction d'autocorrélation en intensité	36
1.3.3.3	Mesures de déclin de luminescence	37
1.4	Modélisation de l'interaction émetteur-antenne : méthode de la fonction de Green dyadique (GDM).....	38
1.4.1	<i>Principe de la GDM.....</i>	<i>38</i>
1.4.2	<i>Introduction au formalisme de GDM</i>	<i>39</i>
1.4.3	<i>Propriétés optiques dérivées de la GDM.....</i>	<i>43</i>
1.4.3.1	Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion	44
1.4.3.2	Distribution du champ électrique	44
1.4.3.3	Taux de désexcitation d'un émetteur dipolaire électrique.....	44
1.5	Conclusion du Chapitre I.....	45
1.6	Références du Chapitre I.....	47

L'objectif de ces travaux de thèse est d'exploiter l'interaction lumière-matière à l'échelle nanométrique en vue d'améliorer les performances de sources de photons uniques. Nous présentons dans ce chapitre les concepts clés permettant de comprendre les phénomènes physiques décrits tout au long de cette thèse et de justifier le choix du type de couplage émetteur-antenne pour lequel nous avons opté.

Nous rappelons tout d'abord quelques généralités sur les sources de photons uniques et sur l'interaction entre une source quantique avec son environnement, afin d'introduire le concept de nano-antenne optique au cœur de cette thèse. Après une brève description des grandes catégories de nano-antennes et de l'état de l'art des couplages expérimentaux entre de telles nano-antennes et des émetteurs de photons uniques, nous décrivons le système retenu pour mener nos travaux. Nous présentons ensuite le dispositif expérimental principal utilisé pour étudier les propriétés optiques des émetteurs couplés ou non. Enfin, nous décrivons la Méthode de la fonction de Green Dyadique (GDM) permettant de modéliser la réponse optique des nano-antennes et le couplage émetteur-antenne, à laquelle nous aurons recours pour comparer nos résultats expérimentaux à des simulations numériques.

I.1 Sources locales de photons uniques

I.1.1 Généralités sur la luminescence d'émetteurs quantiques

- Principe de l'absorption/émission de photons

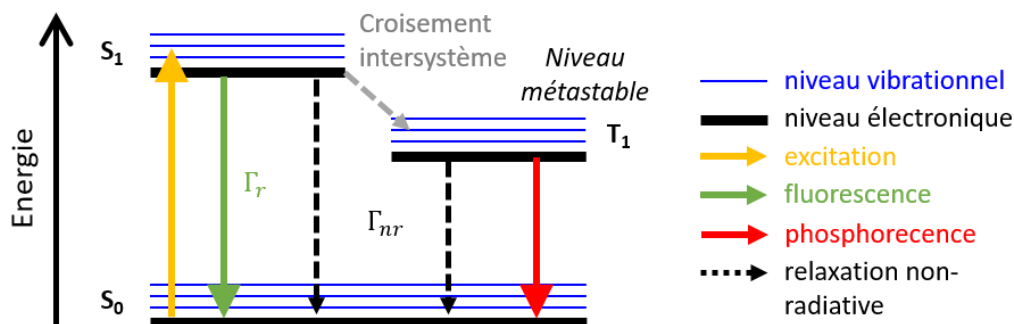


Figure I.1 : Diagramme de Jablonski représentant les niveaux d'énergie d'un émetteur et les transitions entre les états (fondamental, excité et métastable).

La luminescence désigne le processus d'émission d'un photon par un émetteur suite au passage de ce dernier à l'état excité. Cet effet peut être représenté schématiquement par un diagramme de Jablonski comme sur la Figure I.1 dans le cas d'un système à trois niveaux d'énergie discrets, avec deux états singulets S_0 et S_1 et un état triplet T_1 . Ces états électroniques sont couplés à des états vibrationnels [1]. Lorsqu'un émetteur initialement dans son état fondamental (le niveau S_0) absorbe un photon, il passe dans l'état électronique à plus haute énergie, l'état excité (le niveau S_1). Il atteint ensuite le niveau vibrationnel le plus faible de l'état excité par relaxation vibrationnelle. Le retour à l'état fondamental S_0 a lieu

typiquement en 10^{-10} à 10^{-7} s *via* des canaux de désexcitation radiatif ou non-radiatif, par émission de photons ou de phonons respectivement.

La luminescence englobe notamment les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence qui se distinguent par la nature de l'état excité et dépendent des règles de sélection du couplage lumière-matière [1]. Nous avons décrit ici le processus de fluorescence d'un émetteur se produisant par désexcitation radiative depuis le niveau S_1 , et telle que l'émetteur conserve son état de *spin*. La phosphorescence traduit, elle, la désexcitation radiative de l'émetteur entre deux états de *spin* différents. Il est possible qu'un croisement intersystème entraîne la transition de l'électron depuis l'état S_1 jusqu'à l'état T_1 plus bas en énergie que le niveau S_1 , avec un état de *spin* plus élevé. La phosphorescence correspond au passage de cet état à l'état fondamental par désexcitation radiative (émission de photons), comme représenté sur la partie droite de la Figure I.1. La durée de la transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$ est de l'ordre de 10^{-6} à 1 s. Cette transition est bien plus lente que la transition $S_1 \rightarrow S_0$.

- Décalage de Stokes

Il est visible sur le diagramme de Jablonski de la Figure I.1 que l'énergie des photons absorbés est supérieure à celle des photons émis par le système. L'énergie E des photons est reliée à leur longueur d'onde λ par la relation de Planck-Einstein :

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (I.1)$$

avec h la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide. Il en ressort que la luminescence se produit à une longueur d'onde plus grande. Ce décalage spectral entre les pics d'absorption et d'émission de fluorescence d'un émetteur est appelé décalage de Stokes [1]. L'avantage des sources lumineuses présentant un décalage de Stokes important est la possibilité de détecter séparément le signal de fluorescence émis du signal d'excitation. Nous verrons que c'est le cas des émetteurs quantiques utilisés pour ces travaux de thèse.

- Photostabilité

La photostabilité des émetteurs est une caractéristique importante qui influence leur luminescence. Un émetteur est photostable lorsqu'il ne présente ni clignotement ni photoblanchiment du signal de luminescence. Ces deux phénomènes photophysiques entraînent respectivement des fluctuations voire une perte totale de ce dernier au cours du temps.

L'émetteur clignote lorsqu'il alterne de manière aléatoire entre un état « allumé » (avec émission nominale de photons) et un état « éteint » (avec très peu de photons émis voire aucun). Le phénomène de clignotement et sa statistique dépendent de l'interaction entre l'émetteur et son environnement direct.

Le photoblanchiment est dû à une modification chimique photo-induite de l'émetteur, qui empêche tout nouveau cycle d'excitation/émission de photons. Cet effet est irréversible : l'émetteur ne peut plus se désexciter de manière radiative par l'intermédiaire de la transition considérée.

- Taux de désexcitation

Le taux de désexcitation total Γ_{tot} traduit la fréquence avec laquelle un émetteur se désexcite pour revenir dans l'état fondamental. Si l'émetteur est dans le vide, son taux de désexcitation total peut être décomposé en deux parties selon :

$$\Gamma_{tot,0} = \Gamma_{r,0} + \Gamma_i \quad (1.2)$$

Avec $\Gamma_{r,0}$ le taux de désexcitation radiatif de l'émetteur et Γ_i le taux de désexcitation non radiatif interne à l'émetteur (et indépendant de l'environnement, cf. Figure 1.1). Si celui-ci est placé dans un milieu quelconque, alors son taux de désexcitation total devient :

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_r + \Gamma_{nr} + \Gamma_i \quad (1.3)$$

avec Γ_r le taux de désexcitation radiatif responsable de la fluorescence de l'émetteur et Γ_{nr} le taux de désexcitation non radiatif traduisant les pertes par absorption par le milieu environnant.

- Efficacité et rendement quantique

Le rapport entre les taux de désexcitation radiatif et total d'un émetteur définit l'efficacité quantique d'un émetteur (dans la situation où le système est déjà dans l'état excité et dans un milieu quelconque) selon :

$$QE = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_{tot}} = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr} + \Gamma_i} \quad (1.4)$$

Une efficacité quantique importante (proche de 1) signifie que l'émetteur se désexcite principalement par transition radiative (avec émission de photons) et que les pertes non-radiatives sont faibles. Lorsque le taux de désexcitation non radiatif interne de l'émetteur est négligeable (c'est-à-dire que son efficacité quantique interne est proche de 1), cette expression se simplifie comme [2] :

$$QE = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (1.5)$$

Nous nous placerons dans cette approximation ($\Gamma_{r,0}/\Gamma_{tot,0} \approx 1$) dans toute la suite du manuscrit.

- Densité d'états optiques locale (LDOS)

D'après la règle d'or de Fermi, le taux de désexcitation entre l'état excité S_1 et l'état fondamental S_0 est donné par la relation [3] :

$$\Gamma_{tot} = \frac{\pi\omega}{3\varepsilon_0\hbar} |\mu|^2 \rho(r_0, \omega) \quad (1.6)$$

Avec ε_0 la constante diélectrique du vide, \hbar la constante de Planck réduite, μ le moment dipolaire de transition du système quantique à la position r_0 et $\rho(r_0, \omega)$ la densité d'états optiques locale (LDOS). La LDOS traduit le nombre de voies de désexcitation accessibles au dipôle de transition oscillant à la fréquence ω à la position r_0 . L'équation (1.6) implique que le taux de désexcitation d'un émetteur quantique dépend de son environnement.

Dans le vide, la LDOS totale (égale à la somme des LDOS partielles pour chaque orientation du dipôle de transition) est donnée par la relation [3] :

$$\rho_0(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (1.7)$$

Par suite, le taux de désexcitation dans le vide s'écrit comme [3] :

$$\Gamma_0 = \frac{\omega_0^3}{3\pi\varepsilon_0\hbar c^3} |\mu|^2 \quad (1.8)$$

Alors le rapport entre la modification du taux de désexcitation dans un milieu inhomogène et dans le vide est équivalent au rapport des LDOS dans ces deux milieux selon [4] :

$$\frac{\Gamma_{tot}}{\Gamma_0} = \frac{\rho(r_0, \omega)}{\rho_0(\omega)} \quad (1.9)$$

- Durée de vie dans l'état excité

Enfin, la durée de vie de l'état excité τ est liée aux taux de désexcitations radiatif et non-radiatif de l'émetteur par la relation [3] :

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_{tot}} = \frac{1}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (1.10)$$

Cette relation de proportionnalité révèle que τ dépend également du couplage de l'émetteur avec son environnement.

Ainsi, il ressort des expressions (1.9) et (1.10) que **mesurer les variations de durée de vie de l'état excité d'un émetteur selon l'environnement dans lequel il se trouve permet de sonder les variations du taux de désexcitation total et de la LDOS**. Nous y reviendrons dans la section §1.3.3.3.

I.1.2 Statistique d'émission d'une source de photons uniques

I.1.2.1 Distinction entre une source de lumière cohérente et quantique

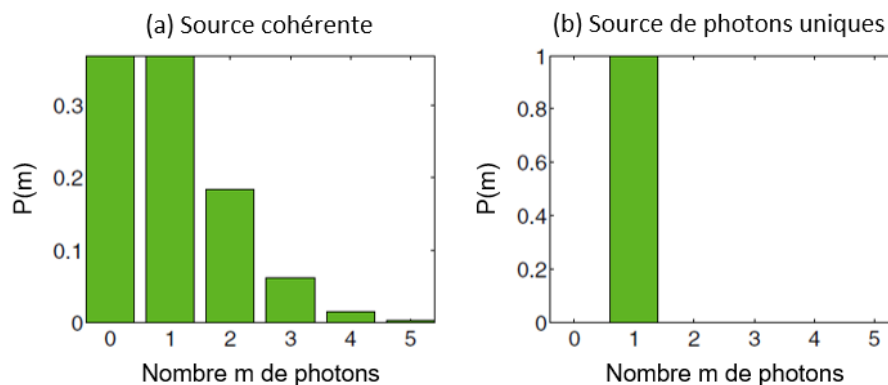


Figure I.2 : Distribution de probabilité d'émettre m photons (avec $\langle n \rangle = 1$). Adapté de [6].

Dans le cas d'une source de lumière cohérente comme celle d'un laser, la distribution statistique d'émission des photons est Poissonnienne. Les photons arrivent aléatoirement et la probabilité d'émettre m photons suite à une impulsion lumineuse satisfait la loi de Poisson selon [5] :

$$P(m) = \frac{\langle n \rangle^m}{m!} e^{-\langle n \rangle} \quad (I.11)$$

Avec $\langle n \rangle$ le nombre moyen de photons par impulsion. L'écart-type de cette distribution est donné par $\Delta n = \sqrt{\langle n \rangle}$. Dans le cas d'une source de photons uniques, la statistique des photons délivrés est sub-Poissonnienne, et $\Delta n < \sqrt{\langle n \rangle}$.

La Figure I.2 représente les distributions de probabilité (a) d'une source cohérente ou (b) d'une source de photons uniques telles que $\langle n \rangle = 1$ [6]. La probabilité d'émettre plus ou moins de $m = 1$ photon dans le premier cas est non nulle, contrairement au second. Ce type de source garantit l'unité des photons émis à chaque cycle d'absorption/émission.

I.1.2.2 Démonstration expérimentale de la statistique d'émission d'une source lumineuse : expérience de Hanbury Brown & Twiss

Pour déterminer expérimentalement la statistique d'émission d'une source lumineuse, on utilise un dispositif de Hanbury Brown & Twiss (HBT).

L'expérience de Hanbury Brown & Twiss a été proposée pour la première fois en 1956 (pour une application en astronomie) et repose sur la mesure de corrélation d'intensités lumineuses [5]. Largement utilisée depuis en optique quantique, le dispositif HBT fonctionne comme suit (Figure I.3 [7]) : une lame séparatrice (50/50) est placée sur le trajet optique d'une source lumineuse et deux détecteurs (des photodiodes à avalanche) sont situés derrière les sorties de la lame. Le délai τ (attention, τ ne désigne pas ici la durée de vie de l'état excité) séparant deux photodétections successives par chaque photodiode est enregistré de manière

à reconstruire l'histogramme des retards entre les photons. Ainsi, il est possible de mesurer la fonction d'autocorrélation en intensité de la source. Nous donnons ci-après les résultats principaux permettant d'interpréter les mesures de cette fonction à partir du dispositif HBT, et renvoyons à la lecture des références [8], [9] pour un développement complet de la fonction d'autocorrélation.

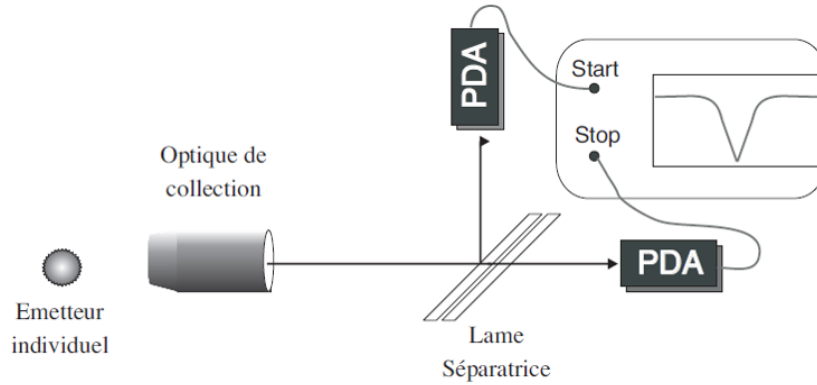


Figure I.3 : Représentation schématique du dispositif de Hanbury Brown & Twiss [7]. Les photons émis par l'émetteur individuel sont détectés par les deux photodiodes à avalanches (PDA) placées après la lame 50/50, après séparation du faisceau lumineux en deux. La fonction d'autocorrélation en intensité représentée ici est celle d'un émetteur quantique (avec un dégroupement de photons à retard nul).

La fonction de corrélation du second ordre en intensité d'une source lumineuse est définie classiquement par la relation [5], [10] :

$$g^2(t_1, t_2) = \frac{\langle I(t_1)I(t_2) \rangle}{\langle I(t_1) \rangle \langle I(t_2) \rangle} \quad (I.12)$$

Avec $\langle I(t_i) \rangle$ la valeur moyenne de l'intensité lumineuse au temps t_i . D'après l'inégalité de Cauchy-Schwartz [10] :

$$\langle I(t_1)I(t_2) \rangle^2 \leq \langle I^2(t_1) \rangle \langle I^2(t_2) \rangle \quad (I.13)$$

En considérant que la statistique d'émission est stationnaire, soit que $\langle I^2(t_1) \rangle = \langle I^2(t_2) \rangle$, et en faisant les changements de variable $t_1 = t$ et $t_2 = t + \tau$ on trouve que :

$$\langle I(t)I(t + \tau) \rangle^2 \leq \langle I^2(t) \rangle^2 \quad (I.14a)$$

$$g^2(\tau) \leq g^2(0) \quad (I.14b)$$

Et en utilisant l'inégalité $\langle I^2(t) \rangle \geq \langle I(t) \rangle^2$, on déduit qu'au retard nul la fonction d'autocorrélation en intensité d'une source classique satisfait [11] :

$$1 \leq g^2(0) \quad (I.15)$$

Il y a potentiellement corrélations entre deux photons émis aux temps t et $t+\tau$, et ceux-ci peuvent être détectés simultanément sur les deux détecteurs.

La fonction de corrélation du second ordre en intensité d'une source lumineuse peut également s'écrire en termes de probabilités comme [10] :

$$g^2(\tau) = \frac{P(t + \tau|t)}{P(t)} \quad (I.16)$$

Avec $P(t+\tau|t)$ la probabilité conditionnelle de détecter un photon au temps $t+\tau$ sachant qu'un photon a été détecté au temps t . Le facteur de normalisation $P(t)$ correspond à la probabilité de détecter un photon à n'importe quel temps. Dans le cas d'un système à deux niveaux, le numérateur décrit la probabilité que l'émetteur se désexcite au temps $t+\tau$ après avoir été dans l'état fondamental au temps t , et le dénominateur correspond à la probabilité que l'émetteur se désexcite au temps t . Dans le formalisme de l'optique quantique, ces probabilités sont liées au taux de désexcitation Γ de l'émetteur et à la population dans l'état excité σ_e . Après la détection d'un photon au temps $t = 0$, $P(t + \tau|t) = P(\tau|0) = \Gamma\sigma_e(\tau)$ avec $\sigma_e(0) = 0$. D'autre part, $P(t) = \Gamma\sigma_e(\infty)$ avec $\sigma_e(\infty)$ la population dans le régime stationnaire. Ainsi, l'équation (I.16) devient [10] :

$$g^2(\tau) = \frac{\sigma_e(\tau)}{\sigma_e(\infty)} \quad (I.17)$$

On peut montrer que pour un système à deux niveaux, la fonction d'autocorrélation s'écrit finalement [10] :

$$g^2(\tau) = 1 - e^{-(r+\Gamma)\tau} \quad (I.18)$$

Avec r le taux de pompage et Γ le taux de désexcitation total de l'émetteur. Par conséquent, à retard nul on constate que [5] :

$$g^2(0) \leq g^2(\tau) \quad (I.19a)$$

$$g^2(0) = 0 \quad (I.19b)$$

L'équation (I.19b) traduit l'anticorrélation entre les photodétections. Un photon ne peut pas être détecté simultanément (à $\tau = 0$) sur les deux photodiodes si l'émetteur quantique est unique : il s'agit d'une démonstration expérimentale de la nature corpusculaire de la lumière. Notons que les relations (I.19a) et (I.19b) sont incompatibles avec les équations classiques (I.14b) et (I.15). Pour une source cohérente en revanche, l'égalité $g^2(0) = 1$ est toujours satisfaite [6].

Enfin, si la source contient N émetteurs, alors [6] :

$$g^2(0) = 1 - \frac{1}{N} \quad (I.20)$$

La mesure de $g^2(0) < 1$ est caractéristique du phénomène de dégroupement de photons et indique que la source lumineuse est quantique. Finalement, **mesurer la fonction d'autocorrélation en intensité permet d'identifier si les photons proviennent d'une source de photons uniques, et également d'identifier le nombre d'émetteurs**. Nous y reviendrons dans la section §I.3.3.2.

I.1.3 Exemple d'application : la communication quantique

Les sources de photons uniques trouvent de nombreuses applications dans le domaine des technologies quantiques. Ces dernières sont réparties communément en quatre axes [12] : simulation quantique, calcul quantique, métrologie et information quantique. La recherche sur ces thématiques connaît un essor mondial continu (cf. Figure I.4) [13].

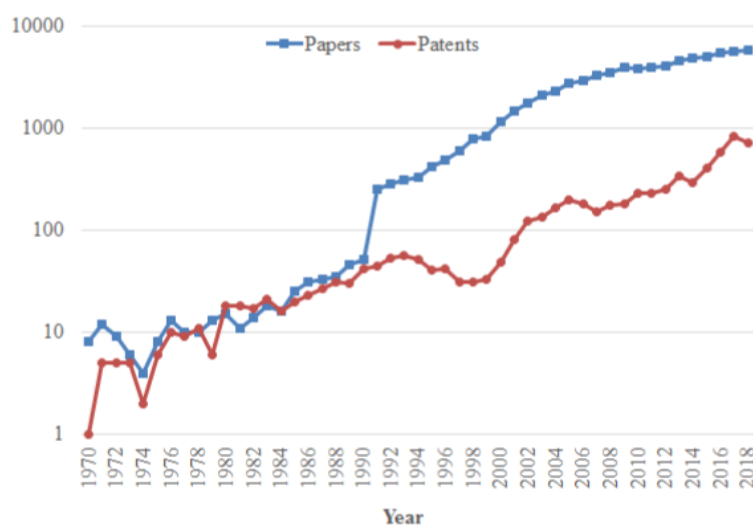


Figure I.4 : Evolution du nombre de publications (en bleu) et de brevets (en rouge) par année dans le domaine des technologies quantiques, entre 1970 et 2018 (date de début de ma thèse) [13]. L'échelle verticale est logarithmique pour une meilleure lisibilité. Voir la référence [13] pour les détails de cette évolution en fonction des axes de recherche (calcul quantique, communication quantique ou métrologie).

La cryptographie quantique fait partie des thématiques ayant suscité un intérêt grandissant dans la communauté scientifique depuis quelques décennies [14]–[16]. La problématique de la sécurité des communications est en effet connue de longue date. Actuellement, la cryptographie repose sur des principes mathématiques. Des « clés » sont utilisées pour chiffrer ou déchiffrer un message. Des ordinateurs (classiques) peuvent être employés pour casser les algorithmes cryptographiques, moyennant un temps de calcul élevé. Ainsi, les protocoles générant les clés doivent être de plus en plus complexes, de manière à ce que les temps de calcul nécessaires pour décoder les clés soit si longs que ces dernières soient en pratique incassables. Avec l'avènement de l'ordinateur quantique, ces temps pourraient être drastiquement réduits, mettant à mal la sécurité des informations basées sur ce principe de cryptographie.

Pour pallier ce problème, de nouveaux types de protocoles cryptographiques sont abondamment étudiés, comme la distribution quantique de clé (QKD) [17], [18].

Contrairement à la cryptographie conventionnelle, la cryptographie quantique repose sur des principes physiques. Le protocole BB84 est le premier protocole de QKD à avoir été développé (en 1984), et est toujours utilisé de nos jours [5], [19]. Son but est de sécuriser les communications grâce à la transmission de bits quantiques générés aléatoirement et servant de clés¹, encodés par exemple sur l'état de polarisation de photons uniques. Si une personne tierce effectue une mesure sur cet objet ou le recopie, elle est détectée par les personnes impliquées dans l'échange.

Des impulsions lumineuses issues de lasers fortement atténués ont été utilisées en tant que sources de photons uniques lors des premiers travaux en cryptographie quantique [20], [21]. Comme nous l'avons vu précédemment, le nombre de photons émis par une telle source (cohérente) n'est contrôlé qu'en moyenne (cf. §1.1.2). L'émission simultanée de deux photons ou plus pose un problème de fuite d'information, et il existe également une faible probabilité que les impulsions ne contiennent aucun photon [22]. La communauté scientifique s'est donc tournée plus récemment vers des sources de photons uniques déterministes (et non probabilistes) pour mener les expériences de cryptographie quantique et de QKD [23]–[25].

1.1.4 Exemples de sources de photons uniques

Il existe une variété de sources de photons uniques décrites dans la littérature scientifique, parmi lesquelles figurent les molécules fluorescentes ainsi que de nombreux nano-émetteurs solides [26], [27]. Cette appellation regroupe par exemple les boîtes quantiques semi-conductrices et les centres colorés (ou défauts luminescents) dans le diamant. Ces trois types de sources de photons uniques seront décrits brièvement dans cette section². Nous renvoyons le lecteur à la référence [27] pour une synthèse plus exhaustive des émetteurs de photons uniques, incluant par exemple les cristaux dopés par des ions terres rares, les défauts dans le carbure de silicium (SiC), l'oxyde de zinc (ZnO), le nitrure de bore hexagonal (hBN), les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) et les nanotubes de carbone.

1.1.4.1 Boîtes quantiques semi-conductrices

Les boîtes quantiques (BQs) sont des nano-particules de semi-conducteurs et ont été découvertes dans les années 1980. Leurs dimensions nanométriques sont responsables du confinement quantique des porteurs dans les trois directions de l'espace et de la discrétisation des niveaux d'énergie (voir Figure 1.5(a) [28]) ce qui confère aux BQs des propriétés de

¹ Seul le transfert de clés est concerné par ce protocole de cryptographie quantique. Une communication classique est utilisée pour partager le message en lui-même.

² Nous ne traiterons pas les sources cohérentes (impulsions laser) atténuées pour les raisons évoquées précédemment.

luminescence. A basse température, les spectres de luminescence sont composés de raies spectrales très fines. Cette similitude des spectres d'émission avec ceux d'un atome est à l'origine d'une autre appellation, celle d'atomes artificiels. Les BQs sont fabriquées par synthèse chimique ou par épitaxie et leur luminescence s'étend de l'ultraviolet à l'infrarouge selon leur taille (diamètre typique de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres) [26]. Cette dépendance de l'énergie de la bande interdite avec la taille des BQs est représentée schématiquement sur la Figure I.5. L'efficacité quantique des BQs est élevée, cependant, les BQs colloïdales faciles à manipuler peuvent souffrir de clignotement et/ou de blanchiment (ce qui nécessite pour limiter ce phénomène de synthétiser des BQs de structure cœur-coquille) [6], [29].

La durée de vie des excitons (paires électron-trou) est de l'ordre de quelques nanosecondes dans les BQs à base de semi-conducteurs III-V, ce qui en fait des bons candidats comme sources de photons uniques. L'émission de photons uniques dans l'infrarouge par des BQs de InAs à basse température a été démontrée pour la première fois au début des années 2000, avec une durée de vie de l'état excité inférieure à 3 ns [30]–[32].

Les BQs à base de semi-conducteurs II-VI sont aussi intéressantes. Une source de photons uniques émettant dans le visible a par exemple été réalisée avec des BQs de CdSe à température ambiante, moyennant une durée de vie plus élevée ($\tau \approx 20$ ns) [33]. Depuis plusieurs années, les sources de photons uniques à base de BQs se sont diversifiées, exploitant plusieurs matériaux semi-conducteurs et couvrant une large gamme spectrale [6], [34]. Les plus performantes actuellement sont à base de semi-conducteurs III-V [35].

Un atout des BQs est la possibilité de générer des photons indiscernables, une caractéristique nécessaire pour certaines applications (communications, calcul quantique...) [34]–[36].

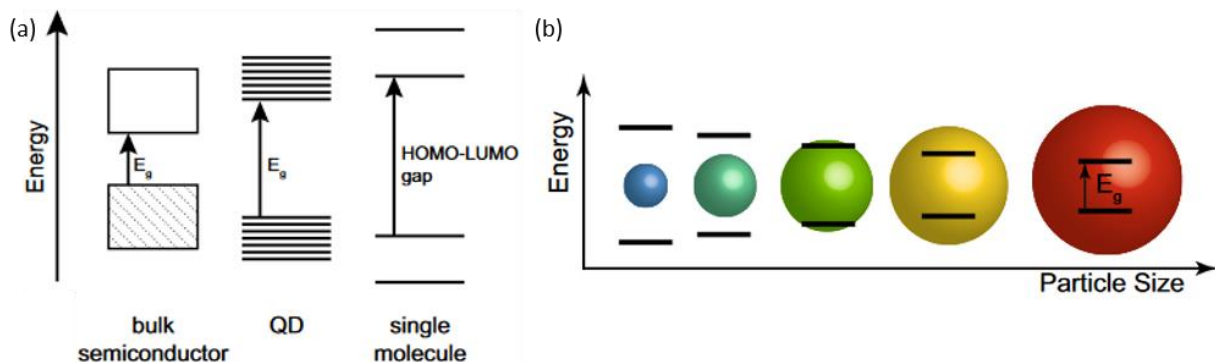


Figure I.5 : (a) Représentation schématique de la structure de bande des semi-conducteurs, des BQs et des molécules fluorescentes uniques. (b) Evolution de l'énergie de la bande interdite des BQs en fonction de leur taille. (a-b) adaptés de [28].

I.1.4.2 Molécules fluorescentes

Il existe une grande variété de molécules fluorescentes organiques, présentant parfois une efficacité quantique élevée [5]. Faciles à synthétiser, elles sont de dimensions nanométriques, leur émission s'étend du visible au proche infra-rouge selon les systèmes et

la durée de vie de l'état excité est de quelques nanosecondes [37]. A basse température, le spectre d'émission des molécules fluorescentes présente des raies spectrales fines (correspondant à la largeur naturelle des raies), sans élargissement dû aux transitions optiques impliquant les niveaux vibrationnels plus élevés des états fondamental et excité [5].

Des sources de photons uniques à basse température ont été réalisées avec des molécules fluorescentes pour la première fois il y a plus de vingt ans, puis plus récemment à température ambiante [38]–[41]. L'indiscernabilité des photons émis par des molécules fluorescentes a aussi été démontrée expérimentalement à basse température [42], [43].

La photostabilité des molécules fluorescentes constitue un frein important à leur utilisation, en raison du photoblanchiment et du clignotement possibles à température ambiante [5], [26].

1.1.4.3 Centres colorés dans le diamant

Les centres colorés dans le diamant désignent les défauts ponctuels présents dans la matrice carbonée du diamant et dont les niveaux d'énergie sont quantifiés. Plusieurs centaines de centres colorés ont été identifiés (centres NV, SiV, GeV...), avec une émission du visible au proche infrarouge et variable selon le type de défauts (voir Figure 1.6(a)) [44].

Le centre coloré le plus connu, détecté pour la première fois dans le diamant en 1997, est le centre azote-lacune (NV) formé d'un atome d'azote en substitution d'un atome de carbone à proximité d'une lacune (Figure 1.6(b)) [5]. Il existe dans deux états de charges : neutre (NV^0), ou négatif (NV^-) selon qu'un électron supplémentaire est piégé dans le complexe. Le spectre de luminescence des centres NV^- et NV^0 est composé d'une raie zéro phonon³ (ZPL) à 637 nm et 575 nm respectivement, accompagnée d'une large bande satellite phonon (≈ 200 nm). Bien souvent, la raie ZPL est visible même à température ambiante [5]. La durée de vie de l'état excité est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes.

Des sources de photons uniques basées sur les centres NV ont rapidement été développées à température ambiante [45], [46]. Dans un régime intermédiaire, l'émission de photons uniques indiscernables par des centres NV a été démontrée récemment à 200 K [47].

Les centres NV présentent des avantages majeurs en comparaison avec d'autres émetteurs quantiques, comme une excellente photostabilité (y compris à température ambiante) et, dans le cas spécifique du centre NV^- , des propriétés de *spin* [5]. En effet, la luminescence du centre NV^- dépend de son état de *spin* ce qui peut donner lieu à des expériences dans les domaines de l'information quantique ou de la magnétométrie à haute sensibilité, en contrôlant cet état de *spin* par pompage optique [48]–[51].

³ La raie zéro phonon désigne le profil spectral de la transition optique entre les niveaux électroniques excité et fondamental de l'émetteur en l'absence de couplage avec les phonons du cristal [5].

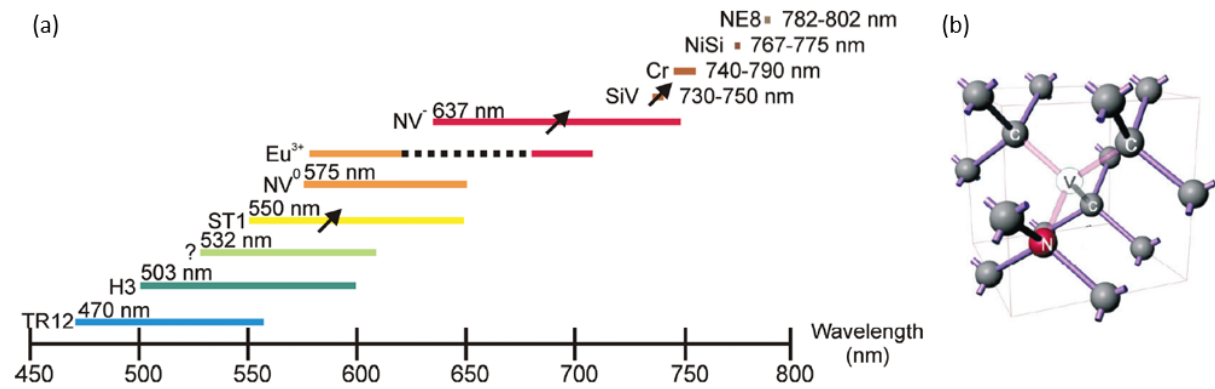


Figure 1.6 : (a) Signature spectrale (dans le visible) de quelques émetteurs de photons uniques dans le diamant [44]. Pour les centres émettant en dessous de 730 nm, la longueur de la ligne colorée représente la largeur du spectre d'émission (ZPL et bande phonon), et la longueur d'onde indiquée est celle de la ZPL. Les flèches noires signalent que pour ces centres colorés, des expériences de manipulation de *spin* ont été réalisées avec des centres uniques. (b) Structure atomique du centre NV dans le diamant [5]. C = carbone, N = azote, V = lacune.

Les caractéristiques principales de ces quelques exemples d'émetteurs de photons uniques sont résumées dans le Tableau I.1.

Type d'émetteur	Gamme spectrale d'émission	Durée de vie (ns)	Photo-stabilité	Température (K)	Taille (nm)	Références
Boîtes quantiques	UV-IR	≈ 0,1-30	Bonne	1-300	≈ 3-25	[6]
Molécules fluorescentes		≈ 1-10	Mauvaise		< 1	[37]
Centres colorés dans le diamant ou les nanodiamants	Visible-NIR	≈ 1-25	Excellente		≈ 2-100	[44], [52]

Tableau I.1 : Aperçu simplifié des principales caractéristiques de quelques sources de photons uniques basées sur des BQs, des molécules fluorescentes ou des centres colorés dans le diamant ou les nanodiamants (d'après [26], [27], [53]). La photostabilité est « mauvaise », « bonne » ou « excellente » quand la source peut être sujette au clignotement et au blanchiment, au clignotement seul ou à aucun de ces deux phénomènes, respectivement.

Notons que par ailleurs, l'intégration de sources de photons uniques constitue actuellement un enjeu majeur pour le développement d'applications basées sur les technologies quantiques [16], [54]–[57].

1.1.5 Caractéristiques d'une source de photons uniques idéale pour la nano-optique

Nous venons de voir qu'il existe plusieurs candidats viables pour réaliser expérimentalement une source de photons uniques. Les caractéristiques attendues d'une

telle source dépendent de l'application visée. On peut cependant dégager quelques critères principaux (communs à plusieurs domaines de recherche) [5], [26], [58] :

- Statistique d'émission : émission d'exactly un photon à la fois, les taux d'émission à zéro ou deux photons étant minimisés,
- Taux d'émission : taux d'émission élevé (impliquant une faible durée de vie de l'état excité et l'absence d'état métastable) ;
- Efficacité quantique d'émission : efficacité quantique proche de 1,
- Température de travail : possibilité de travailler à température ambiante,
- Photostabilité : pas de clignotement ni de blanchiment,
- Largeur spectrale d'émission : émission monochromatique (indiscernabilité des photons).

Il n'existe actuellement pas d'émetteur de photons uniques remplissant naturellement tous ces critères, mêmes si certaines BQs s'en approchent. En revanche, **il est possible d'optimiser les performances d'une source de photons uniques en intégrant l'émetteur dans une cavité optique ou en le couplant avec une nano-antenne optique de manière à modifier (et améliorer) ses propriétés.** L'influence d'un tel couplage est décrit dans la section suivante.

I.2 Contrôle de la luminescence d'émetteurs quantiques par des micro-cavités et nano-antennes optiques

I.2.1 Effet Purcell et modification du taux de désexcitation d'un émetteur

Comme expliqué dans la section §I.1.1, **le taux de désexcitation caractérisant un émetteur n'est pas une propriété intrinsèque à ce dernier, mais dépend du couplage de l'émetteur à son environnement.** Nous nous intéresserons uniquement au régime de couplage faible dans ce manuscrit de thèse⁴.

En choisissant l'environnement adapté, il est possible de modifier la LDOS de manière à augmenter ou diminuer le taux d'émission de l'émetteur (cf. équations (I.6) et (I.9)). E. M. Purcell a théorisé cet effet en 1946 en décrivant la modification du taux d'émission d'un atome lorsque celui-ci est placé dans une cavité optique résonante. Le facteur de Purcell F_P est une figure de mérite largement utilisée depuis et est défini comme [59] :

⁴ Le paramètre de couplage g entre l'émetteur et le mode de la cavité est défini par la relation $g = (\mu/\hbar) \cdot \sqrt{\hbar\omega/2\varepsilon_0V}$ [5]. Le régime de couplage fort est atteint lorsque $g > \Gamma_c, \Gamma_o$. L'interaction entre l'émetteur et l'environnement électromagnétique est alors si forte que les niveaux d'énergie de l'émetteur et de la cavité s'en retrouvent modifiés, entraînant l'apparition de modes hybrides. Dans le régime de couplage faible, $g < \Gamma_c, \Gamma_o$.

$$F_P = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q}{V_m} \left(\frac{\lambda}{n_c} \right)^3 \quad (I.21)$$

Avec Q le facteur de qualité de la cavité, V_m le volume du mode de la cavité, λ la longueur d'onde de résonance de la cavité et n_c l'indice optique à l'intérieur de celle-ci. Le facteur de qualité est défini par la relation :

$$Q = \frac{\omega_c}{\Gamma_c} \quad (I.22)$$

Avec ω_c la pulsation de résonance de la cavité et Γ_c le taux de photons perdus dans la cavité, ou taux d'amortissement (défini par la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ de la courbe de résonance de la cavité).

Le facteur de Purcell est employé aujourd'hui pour décrire de manière plus générale le rapport entre la puissance émise par un dipôle oscillant dans un environnement particulier et dans le vide (approche classique) ou le rapport entre les taux de désexcitation totaux d'un émetteur dans ces mêmes milieux (approche quantique), selon [60] :

$$F_P = \frac{P_{tot}}{P_0} = \frac{\Gamma_{tot}}{\Gamma_0} \quad (I.23)$$

L'influence de l'environnement sur le taux de désexcitation d'un émetteur a été démontrée expérimentalement pour la première fois dans les années 1970 par K. H. Drexhage qui a observé des variations du temps de vie (donc du taux d'émission) d'ions lanthanides en fonction de la distance entre les émetteurs et un miroir d'argent [61]. L'augmentation du taux de désexcitation d'un émetteur a été observée quelques années plus tard par P. Goy *et al.* en couplant un atome de sodium à une cavité micro-onde [62]. Les expériences de ce genre se sont ensuite multipliées, impliquant divers types d'émetteurs et de cavités optiques [63]–[67].

1.2.2 Limitations des cavités optiques

Comme indiqué par la relation (I.21), optimiser le facteur de Purcell nécessite de maximiser le facteur de qualité Q de la cavité optique et de minimiser sa taille (pour diminuer V_m). Le volume des cavités optiques étant limité au mieux par la diffraction, leurs dimensions sont plutôt micrométriques ($V \sim \lambda^3$), ce qui peut par ailleurs limiter leur intégration. L'augmentation du facteur de Purcell est généralement obtenue en améliorant le facteur de qualité (typiquement $Q > 10^3$ - 10^4) [68]. Des facteurs de Purcell de 4 à 6,5 ont par exemple été rapportés après le couplage de BQs à des micro-pilliers de GaAs (1,9 μm de diamètre) avec $Q = 2100$ - 2350 [69], [70]. Quelques années plus tard, des facteurs de Purcell compris entre 5 et 12 ont été atteints en couplant la ZPL de centres NV à une micro-cavité de diamant en anneau (4,8 μm de diamètre) [71] ou à des cristaux photoniques uni- ou bi-dimensionnels [72], [73], avec des facteurs de qualité $Q \approx 1600$ - 8000 . La Figure 1.7 présente des images de microscopie électronique à balayage (MEB) des cavités optiques utilisées dans ces différents travaux et illustrent la diversité de leur géométrie.

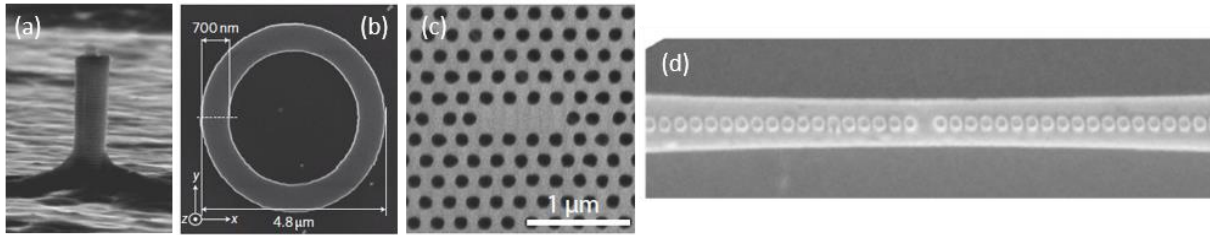


Figure 1.7 : Images MEB de cavités de type (a) pilier [69], (b) anneau [71], (c) à cristaux photoniques [73] ou (d) à miroir de Bragg [72].

D'autre part, pour se coupler efficacement avec une telle cavité optique, les résonances de l'émetteur et de la cavité doivent être accordées spectralement, ce qui peut être difficile à réaliser lorsque Q est élevé (et que la largeur spectrale de la résonance de la cavité est très faible).

Dans un souci d'intégration, et afin d'accompagner la descente en taille des systèmes optiques, **des nano-guides d'ondes ou des nano-antennes optiques peuvent être utilisés comme résonateurs large-bande en alternative aux cavités optiques, afin d'observer un effet Purcell à température ambiante** [4], [60], [63]. Le faible facteur de qualité de ces structures en comparaison des cavités optiques ($Q \approx 3-30$) est compensé par une réduction du volume des modes (par un fort confinement du champ électromagnétique) afin de conserver un facteur de Purcell raisonnablement élevé [68]. Par conséquent, les résonateurs optiques utilisés à cet effet sont de dimensions nanométriques ($V \ll \lambda^3$). La section suivante est consacrée à de telles nano-antennes optiques.

1.2.3 Introduction aux nano-antennes optiques

1.2.3.1 Rappels sur les nano-résonateurs optiques

Soit une particule sphérique de rayon R_p et de constante diélectrique ϵ_p placée dans un environnement de constante diélectrique ϵ_{env} et éclairée à la longueur d'onde λ (avec $\lambda = 2\pi c/\omega$). Sous l'action du champ électromagnétique et si $\epsilon_p \neq \epsilon_{env}$, la particule se polarise. Dans le cas où $R_p \ll \lambda$, on considère que le champ incident est vu comme constant par la particule: c'est l'approximation quasi-statique. Alors la particule présente un dipôle induit avec une polarisabilité quasi-statique α_0 définie comme [74] :

$$\alpha_0(\omega) = 4\pi R_p^3 \frac{\epsilon_p(\omega) - \epsilon_{env}}{\epsilon_p(\omega) + 2\epsilon_{env}} \quad (1.24)$$

On observe une résonance lorsque la polarisabilité diverge. Cette condition est satisfaite quand :

$$\text{Re}\{\epsilon_p(\omega)\} = -2\epsilon_{env} \quad (1.25)$$

Dans le cas où la particule se trouve dans un milieu diélectrique et transparent (ϵ_{env} est positif et réel), l'égalité (1.25) est vérifiée si la partie réelle de la constante diélectrique de la particule

est négative. Les métaux nobles tels que l'or ou l'argent (ou d'autres métaux comme l'aluminium) remplissent ce critère.

Par ailleurs, dans l'approximation quasi-statique, la résonance semble dépendre seulement des constantes diélectriques de la particule et de l'environnement et être indépendante des dimensions de la particule, ce qui n'est vérifié que pour les nano-particules d'or ou d'argent par exemple avec un diamètre inférieur à 10 nm [74]. Pour décrire au mieux la réponse optique de ces particules lorsque leur diamètre augmente, on introduit donc généralement une correction dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique (toujours lorsque $R_p \ll \lambda$). La particule se comporte alors comme un dipôle rayonnant induit de polarisabilité α telle que :

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{1 - i \frac{k^3}{6\pi} \alpha_0(\omega)} \quad (1.26)$$

Et l'on constate cette fois-ci que la fréquence de la résonance dépend du rayon de la particule.

En outre, dans le cas où la particule n'est pas sphérique et qu'une brisure de symétrie est introduite, la polarisabilité quasi-statique s'exprime sous la forme d'une matrice. Pour une particule ellipsoïdale par exemple, la polarisabilité (et par suite les résonances des sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption) dépend alors de la polarisation du champ incident par rapport aux directions principales de l'ellipsoïde [75].

Si l'inégalité $R_p \ll \lambda$ n'est plus respectée mais que la taille de la particule est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, les approximations faites précédemment ne sont plus valides et il est nécessaire de prendre en compte les contributions multipolaires qui apparaissent. On utilise pour cela la théorie de Mie basée sur la résolution analytique des équations de Maxwell en symétrie sphérique et décrivant l'interaction entre une particule sphérique de taille quelconque et une onde plane.

Considérons que la particule d'indice de réfraction n_p se trouve dans un milieu homogène d'indice n_{env} . Le champ électromagnétique peut être décomposé en harmoniques sphériques en fonction de deux séries de paramètres a_l et b_l tels que [76] :

$$a_l = \frac{m^2 j_l(y)[x j_l(x)]' - j_l(x)[y j_l(y)]'}{m^2 j_l(y)[x h_l(x)]' - h_l(x)[y j_l(y)]'} \quad (1.27)$$

$$b_l = \frac{j_l(y)[x j_l(x)]' - j_l(x)[y j_l(y)]'}{j_l(y)[x h_l(x)]' - h_l(x)[y j_l(y)]'} \quad (1.28)$$

Avec $m = n_p/n_{env}$ l'indice de réfraction relatif, $x = kR_p$ le paramètre de taille, $y = mx$ introduit pour simplifier la notation, et j_l et h_l les fonctions de Bessel et de Hankel de degré l respectivement.

Les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont alors définies comme [76] :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}\{a_l + b_l\} \quad (1.29)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (1.30)$$

Pour un ordre l donné et pour des fréquences particulières, le dénominateur dans les expressions (1.27) et (1.28) peut devenir très petit, entraînant l'apparition de résonances. Dans le cadre de cette décomposition multipolaire, on peut considérer que le champ électrique \mathbf{E} diffusé par la particule (à une distance $d \gg R_p$ de la particule) peut être approximé selon [77] :

$$\mathbf{E} \approx \mathbf{E}_{ed} + \mathbf{E}_{md} + \mathbf{E}_{eq} + \mathbf{E}_{mq} + \dots \quad (1.31)$$

Avec $\mathbf{E}_{ed,md,eq,mq}$ le champ produit par les dipôles électriques (associés au coefficient a_1) et magnétiques (b_1) et les quadripôles électriques (a_2) et magnétiques (b_2) respectivement.

Nous avons vu plus haut que dans l'approximation dipolaire électrique, les particules dont la partie réelle de la constante diélectrique est positive ne peuvent pas satisfaire la condition de résonance donnée par l'équation (1.25). Or il a été démontré que d'après la théorie de Mie, des particules sphériques diélectriques peuvent imiter la résonance dipolaire électrique des particules plasmoniques de constante diélectrique ϵ_p et de rayon R_p considérées jusqu'alors même si leur constante diélectrique est positive [74]. Plus généralement, des particules diélectriques peuvent supporter des résonances dipolaires et multipolaires dans le visible et dans le proche infrarouge si leur rayon est de l'ordre de la longueur d'onde ($R_p \sim \lambda$) et si leur constante diélectrique est élevée par rapport à leur environnement.

Dans le spectre visible, la constante diélectrique des matériaux diélectriques à haut indice de réfraction comme le silicium ou le germanium est inférieure à 30 [78]. Ceci fixe une condition sur la taille minimale des résonateurs optiques diélectriques. Pour une particule diélectrique sphérique d'indice de réfraction n_d et de diamètre D_p par exemple, la première résonance apparaît lorsque $\lambda_{MD} \sim n_d D_p$ [59]. Il s'agit de la résonance magnétique dipolaire (à la longueur d'onde λ_{MD}), suivie de la résonance électrique dipolaire, de la résonance magnétique quadripolaire puis de la résonance électrique quadripolaire à mesure que la taille de la particule augmente. Par suite, l'existence de certaines résonances ainsi que leur position spectrale peuvent être contrôlées en ajustant la taille des particules, selon [79] :

$$\pi D_p \approx p \cdot \frac{\lambda}{n_d} \quad (1.32)$$

Avec p un entier positif. Ainsi, les particules diélectriques sont vues avec une couleur différente selon leur diamètre et les résonances qu'elles supportent [80].

Pour résumer, pour des particules sphériques petites devant la longueur d'onde, seuls les objets composés de matériaux plasmoniques (pour lesquels la partie réelle de la constante diélectrique est négative) peuvent présenter des résonances. **Si la taille des particules devient comparable à la longueur d'onde, alors les objets composés de matériaux diélectriques à haut indice de réfraction (avec un fort contraste entre la constante diélectrique de la particule et de l'environnement) peuvent également supporter des résonances dans le visible.** Celles-ci peuvent être électriques ou magnétiques et d'ordres différents (dipolaires, quadrupolaires...). La position spectrale des résonances peut être contrôlée en modifiant la taille des particules ainsi que le matériau qui les compose.

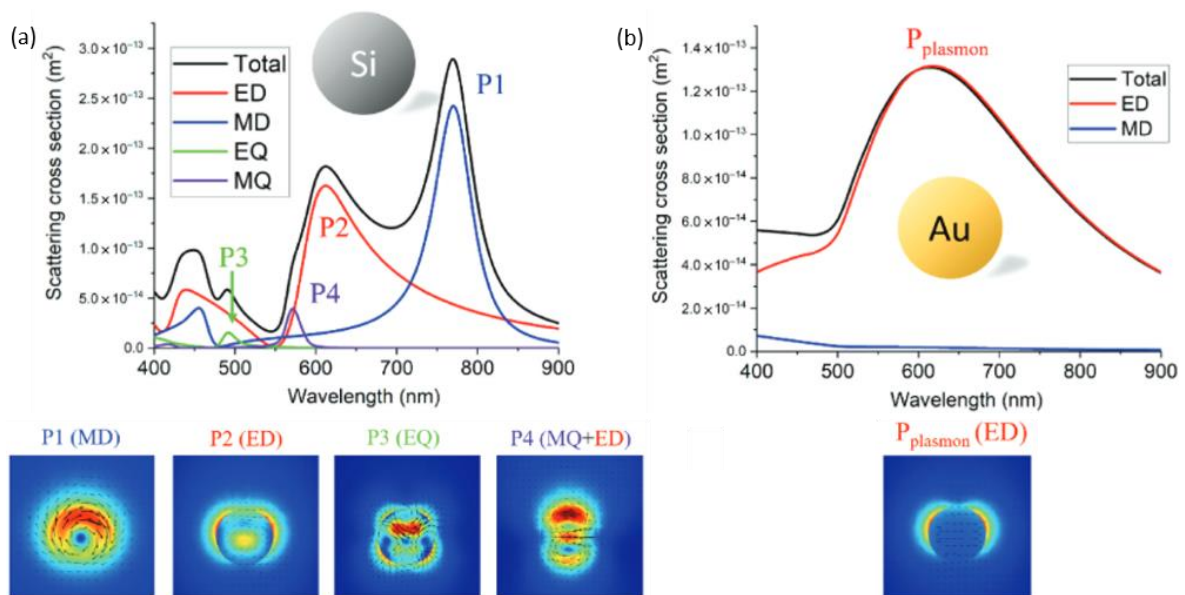


Figure 1.8 : Spectres de diffusion (haut) et cartographies de distribution du champ électrique (bas) associés à une nano-particule sphérique de 100 nm de rayon (a) en silicium ou (b) en or, calculés d'après la théorie de Mie. Adapté de [81].

A titre d'illustration, la Figure 1.8 adaptée de la référence [81] montre les spectres de diffusion dans le visible d'une nano-particule (a) de silicium ou (b) d'or sphérique de 100 nm de rayon placée le vide. L'ordre (D = dipolaire, Q = quadrupolaire) et la nature (E = électrique, M = magnétique) des modes est indiquée pour chaque résonance. La distribution du champ électrique est tracée pour chaque mode sur les cartographies du bas. On distingue sur le spectre de décomposition multipolaire de la section efficace de diffusion de la nano-sphère de silicium la contribution des quatre premiers termes du développement multipolaire basé sur la théorie de Mie (Figure 1.8(a)). Les cartographies de distribution du champ électrique associées révèlent qu'à la longueur d'onde de ces résonances, le champ est fortement confiné à l'intérieur de la nano-sphère et à proximité immédiate dans le milieu environnant. L'exaltation du champ est localisée au niveau de ces points chauds (*hotspots*). En revanche, une seule résonance large est visible sur le spectre de diffusion de la nano-particule d'or (correspondant au mode dipolaire électrique), et le champ électrique est confiné dans son environnement proche (Figure 1.8(b)). Du fait de la surface conductrice de la nano-particule, le champ électromagnétique ne peut en effet pas pénétrer dans le résonateur.

En comparant les sections efficaces de diffusion de ces deux nano-particules en silicium et en or, on constate d'une part qu'elles sont du même ordre de grandeur, et d'autre part que les résonances de la nano-sphère de silicium sont plus fines spectralement. Comme mentionné plus haut, cette finesse est caractérisée par le facteur de qualité Q des résonances (avec, pour rappel, $Q = \omega/\Delta\omega$). L'évolution du facteur de qualité de la première résonance à apparaître dans les diélectriques (le mode dipolaire magnétique) et du rapport D/λ_{MD} en fonction de n_p est tracée sur la Figure I.9(a) [78]. On constate, en accord avec les explications précédentes, que le paramètre D/λ_{MD} diminue lorsque l'indice de réfraction augmente. Par ailleurs, le facteur de qualité croît avec n_p . Il est tracé en fonction de λ_{MD} pour plusieurs matériaux diélectriques sur la Figure I.9(b). Dans la gamme spectrale considérée, le silicium cristallin est le matériau diélectrique pour lequel le facteur de qualité de la résonance dipolaire magnétique est le plus élevé (autour de 13). A titre de comparaison, le facteur de qualité de la résonance dipolaire électrique de nano-particules d'or sphériques varie entre 2 et 7 sur cette même gamme spectrale [82].

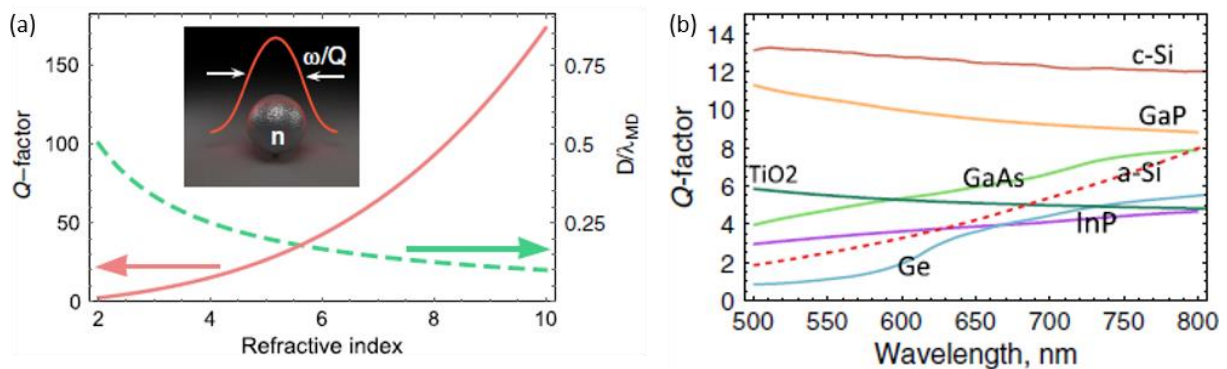


Figure I.9 : (a) Influence de l'indice de réfraction du matériau composant une nano-sphère de diamètre D sur le facteur de qualité de la résonance dipolaire magnétique (axe de gauche, trait plein rouge) et sur le rapport D/λ_{MD} (axe de droite, trait pointillé vert) avec λ_{MD} la longueur d'onde de la résonance dipolaire magnétique. (b) Evolution du facteur de qualité de cette même résonance en fonction de la longueur d'onde (dans le visible), pour différents matériaux diélectriques. (a-b) extraits de [78].

I.2.3.2 Principe général des nano-antennes optiques

Les résonateurs optiques que nous venons de décrire servent de briques de base pour la conception de nano-antennes optiques. Les nano-antennes optiques désignent, par analogie avec les antennes radiofréquence, des dispositifs capables de convertir une onde propagative en énergie électromagnétique localisée, et inversement (principe de réciprocité, voir Figure I.10) [83]. Les dimensions caractéristiques des antennes peuvent être largement inférieures à la longueur d'onde du rayonnement. Typiquement, les antennes fonctionnant aux fréquences optiques sont de taille nanométrique [83]. De ce fait, la recherche sur les nano-antennes optiques a bénéficié des progrès technologiques récents en matière de nano-fabrication [84].

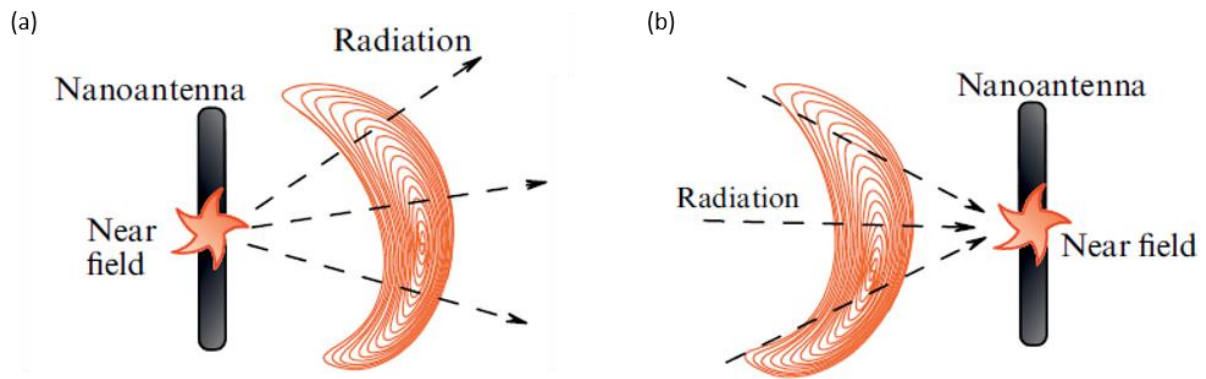


Figure 1.10 : Principe de fonctionnement d'une nano-antenne optique conçue pour (a) réémettre un rayonnement en champ lointain ou (b) confiner l'énergie d'une onde électromagnétique. Adapté de [86].

Les nano-antennes optiques sont composées d'éléments passifs (des nano-structures fortement polarisables comme celles décrites dans la section précédente) alimentés par une source active. En choisissant ces éléments de manière appropriée, il est possible de coupler efficacement le champ proche et le champ lointain afin de tirer parti du confinement et de l'exaltation du champ électromagnétique au voisinage des résonateurs. Les répercussions sur les propriétés de luminescence d'un émetteur sont multiples :

- Augmentation du taux de désexcitation radiatif et de l'efficacité quantique par effet Purcell (cf. équations (1.4) et (1.23)),
- Modification du diagramme de rayonnement, et en conséquence, augmentation de l'efficacité de collection des photons dans l'ouverture numérique de l'objectif du microscope (l'efficacité de collection étant définie comme le rapport entre la puissance émise dans l'angle solide déterminé par l'ouverture numérique du microscope et la puissance totale rayonnée) [85],
- Augmentation du taux de pompage par exaltation du champ autour de l'antenne à la longueur d'onde d'excitation.

Ces trois effets ont pour conséquence une augmentation de l'intensité du signal de luminescence émis et collecté, avec [68] :

$$I(\lambda_{exc}, \lambda_{em}) \propto I_{exc}(\lambda_{exc}) \cdot \Gamma_r(\lambda_{em}) \cdot \eta_{collec}(\lambda_{em}) \quad (1.33)$$

Ceci illustre les intérêts variés que présentent ces nano-structures, en particulier pour améliorer les caractéristiques d'une source de photons uniques. **Coupler un émetteur de photons uniques ponctuel à une nano-antenne optique adaptée pour augmenter le taux d'émission, l'efficacité quantique et l'efficacité de collection de la source est un défi majeur actuellement.** Notons qu'il existe par ailleurs d'autres applications possibles des nano-antennes optiques, par exemple pour le photovoltaïque, la microscopie optique (confocale ou en champ proche) ou la spectroscopie [86], [87].

1.2.3.3 Classification des nano-antennes

- Nano-antennes plasmoniques et diélectriques

On classe généralement les nano-antennes optiques en deux grandes catégories : les nano-antennes métalliques (plasmoniques), et les nano-antennes diélectriques⁵ [59], [88]. Cette classification est basée sur le type de matériau composant les éléments passifs de la nano-antenne (comme nous l'avons vu dans la section §1.2.3.1), et par suite, sur la nature des résonances des nano-antennes.

Les nano-antennes métalliques (à base d'or ou d'argent principalement) présentent des résonances plasmoniques liées à l'oscillation collective des électrons libres tandis que les nano-antennes diélectriques (à base de silicium ou germanium par exemple) présentent des résonances de Mie liées aux courants de déplacement créés par les électrons liés à l'intérieur de la structure (Figure I.11) [78]. Comme expliqué précédemment, l'exaltation du champ électromagnétique est généralement limitée à la surface et au voisinage de nano-antennes plasmoniques, tandis qu'elle peut être très importante à l'intérieur même des nano-antennes diélectriques. Nous reviendrons dans la section §1.3.2 sur les avantages et inconvénients de ces deux catégories de nano-antennes.

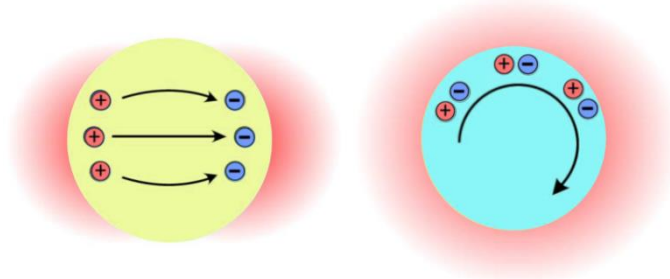


Figure I.11 : Représentation schématique des résonances et des courants (de conduction ou de déplacement) dans une nanoparticule sphérique plasmonique (à gauche) ou diélectrique (à droite). Adapté de [78].

- Géométrie des nano-antennes

Limitée au départ à une unique nano-particule sphérique, la géométrie des nano-antennes s'est diversifiée au cours du temps [86]. Il existe aujourd'hui des nano-antennes de type dimère, papillon, oligomère, Yagi-Uda et autres [89]–[92]. Les nano-antennes sont maintenant souvent composées de plusieurs nano-structures, puisque cela permet d'une part de confiner fortement le champ entre plusieurs objets, et d'autre part de contrôler la diffusion de la lumière grâce au phénomène d'interférences entre les différents modes. Le choix du nombre d'éléments isolés, de leur géométrie (nano-sphères, disques, cylindres ou bâtonnets),

⁵ Il existe également des nano-antennes hybrides combinant des éléments plasmoniques et diélectriques afin de tirer parti des deux types de résonances qu'ils supportent.

de leurs dimensions et de leur arrangement (symétrique, asymétrique) dépend de l'effet optique recherché [86].

I.2.3.4 Etat de l'art du couplage d'émetteurs de photons uniques à des nano-antenne optiques

De nombreux travaux rapportent des démonstrations expérimentales de couplage entre des émetteurs de photons uniques et des nano-antennes optiques permettant une exaltation de l'intensité de luminescence des émetteurs [91], [93], [94], une augmentation de leur taux d'émission par effet Purcell [95]–[97] ou le contrôle de leur diagramme de rayonnement [98]–[100]. Le Tableau I.2 résume les caractéristiques principales des systèmes couplés décrits dans les publications citées ci-dessus et parues avant le début de ma thèse. Cette liste n'est pas exhaustive mais vise à donner un aperçu de la diversité de ces couplages et un ordre de grandeur des performances de ces nano-antennes. Trois exemples sont donnés sur la Figure I.12.

Type de nano-antenne	Ref.	Géométrie de l'antenne	Type d'émetteur	\nearrow de l'intensité de PL	Facteur de Purcell	Directivité
Plasmonique	[95]	Nano-sphères (dimère)	Molécule fluorescente	x45	$\tau_0/\tau \approx 72$, $QE \approx 70\%$	/
	[94]		Centre NV	NQ	$\Gamma_{tot} \times 9,5$ $\Gamma_r \times 8,9$ $QE \approx 93\%$	
	[96]	Nano-blocs (dimère)	Centre NV	/	$\tau_0/\tau \approx 2$	/
	[97]	Nano-fil (simple ou double)			$\tau_0/\tau \approx 3,8$	
Diélectrique	[99]	Nano-blocs (dimère asymétrique)	BQ	x10	/	D = 12,5 dB
	[91]	Nano-disques, (monomère ou trimère)			$P/P_0 \approx 5,4$ (th.)	/
Hybride	[98], [100]	<i>Bulls eye</i>		/	/	Directivité (non quantifiée)

Tableau I.2 : Caractéristiques principales des couplages nano-antennes-émetteurs de photons uniques parus au moment de commencer ma thèse (liste non exhaustive). « NQ » : effet rapporté mais Non Quantifié, « / » : pas d'effet rapporté, « th. » : résultat théorique (simulations numériques).

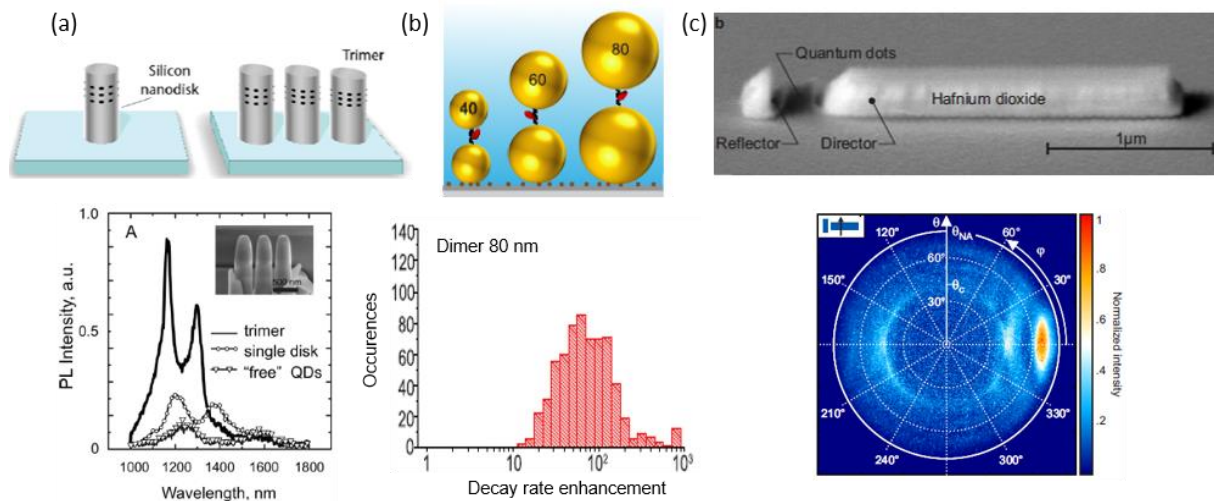


Figure I.12 : Aperçu de quelques nano-antennes couplées à des émetteurs de photons uniques pour augmenter (a) l'intensité de luminescence des émetteurs [91] et (b) le taux de désexcitation des émetteurs [95], ou (c) contrôler leur diagramme de rayonnement [99]. (a) Haut : représentation schématique des nano-disques de silicium avec une couche de BQs de $\text{Gi}(\text{Se})$ intégrée aux nano-structures. Bas : spectres de luminescence associés aux BQs seules, aux BQs dans un nano-disque ou dans trois nano-disques [91]. (b) Haut : représentation schématique de molécules fluorescentes uniques attachées par des brins d'ADN entre deux nano-sphères d'or de diamètre variable. Bas : distribution du taux de désexcitation total normalisé pour plusieurs systèmes couplés avec des nano-sphères de 80 nm de diamètre [95]. (c) Haut : image de microscopie électronique à balayage d'une nano-antenne diélectrique composée de deux blocs d'oxyde d'hafnium asymétriques. Les BQs ne sont pas visibles à cette échelle mais leur emplacement est indiqué par une flèche. Bas : distribution angulaire de l'intensité de luminescence filtrée avec un analyseur perpendiculaire à l'axe long de la nano-antenne [99].

Il apparaît que la majeure partie de ces couplages impliquent des nano-antennes plasmoniques (à base d'or ou d'argent⁶). On remarque aussi que les trois catégories d'émetteurs correspondent bien à ceux discutés précédemment. Excepté pour la référence [91] où les BQs ont été intégrées dans la nano-antenne, les émetteurs ont été positionnés un à un à l'emplacement souhaité par rapport aux nano-antennes, et ce grâce à une pointe de microscope à force atomique [94], [97], [104], des brins d'ADN [95], par piégeage optique [96] ou par lithographie [98], [99]. Nous reviendrons sur ces méthodes d'assemblage dirigé dans le Chapitre III. On constate que pour les couplages avec des émetteurs situés en dehors de la structure, la configuration dimère est souvent choisie pour produire un effet Purcell. Il s'agit de la géométrie que nous emploierons dans les travaux du Chapitre IV. Enfin, il est mentionné dans certaines de ces publications que le positionnement de l'émetteur par rapport à la nano-

⁶ Les nano-antennes plasmoniques ne sont pas restreintes à l'usage d'or ou d'argent, même s'il s'agit des deux matériaux les plus utilisés. Les antennes en aluminium par exemple, bien que moins documentées, peuvent également être intéressantes du fait de leurs résonances allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, et de leur compatibilité avec la technologie CMOS [101], [102]. En revanche, nous n'avons pas trouvé de travaux parus avant le début de ma thèse et faisant état d'un couplage entre une antenne de ce type et des émetteurs de photons uniques [103].

antenne est un paramètre critique affectant les performances de ces systèmes couplés [91], [96], [98], [100], [104]. Nous reviendrons également sur ce point dans les chapitres suivants.

I.3 Système retenu et outils de caractérisation optique

Nous avons vu dans les sections précédentes qu'il existe une grande diversité d'émetteurs de photons uniques et de nano-antennes optiques. Nous présentons maintenant les systèmes que nous avons retenus pour effectuer ces travaux de thèse.

1.3.1 Choix d'une source modèle : centres azote-lacune (NV) dans des nanodiamants

1.3.1.1 Avantages des centres NV

Nous avons choisi de travailler avec des centres NV comme système modèle de source de photons uniques. Plusieurs raisons justifient ce choix. Tout d'abord, les centres NV sont photostables à température ambiante. Ensuite, le temps de vie de l'état excité est de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes, ce qui facilite la mesure expérimentale de larges variations de temps de vie, et donc d'un facteur de Purcell important. Aussi, contrairement aux boîtes quantiques, les centres NV ne sont pas concernés par les processus multiexcitoniques susceptibles de diminuer la probabilité d'obtenir une source de photons uniques [105]. La taille des nanodiamants peut influencer la forme de la bande satellite phonon des centres NV, mais le spectre d'émission reste large-bande dans le visible peu importe la taille des nanodiamants, avec une fine ZPL à 575 ou 637 nm selon l'état de charge des centres. Nous ne filtrerons pas l'émission des centres NV pour isoler la ZPL. Au contraire, nous tirerons profit de cette émission large-bande pour étudier le filtrage spectral de la luminescence par les nano-antennes. Enfin, nous verrons que la méthode de couplage choisie est versatile et qu'il sera possible de changer le type d'émetteurs pour optimiser encore le couplage émetteur-antenne, une fois les preuves de concepts établies avec des centres NV (qui sont un système modèle, mais imparfait).

1.3.1.2 Propriétés optiques des centres NV⁻

Comme abordé brièvement dans la section §1.1.4.3, les centres NV font partie des défauts luminescents présents dans le diamant, un semi-conducteur à large bande interdite (5,5 eV). Ils existent dans deux états de charges différents, neutre et négatif (lorsqu'un électron excédentaire est amené par l'atome d'azote de substitution). Leurs propriétés optiques sont proches, cependant seul le centre NV⁻ possède les propriétés de *spin* qui le rendent particulièrement intéressant pour les applications en communication quantique. Par conséquent, la recherche se concentre actuellement sur le centre NV⁻. Sauf mention contraire, nous traiterons exclusivement du centre NV⁻ dans ce manuscrit de thèse.

La structure électronique du centres NV⁻ est schématisée sur la Figure 1.13(a) [106]. L'état fondamental (3A_2) est couplé à l'état excité (3E) par une transition dipolaire électrique. La raie

zéro phonon (ZPL) de cette transition est située à 1,945 eV et correspond à une longueur d'onde $\lambda_{\text{ZPL}} = 637$ nm. Ces deux états (fondamental et excité) sont des états triplets de *spin*. Le centre NV peut également se désexciter de manière non radiative *via* l'état singulet métastable (1A_1).

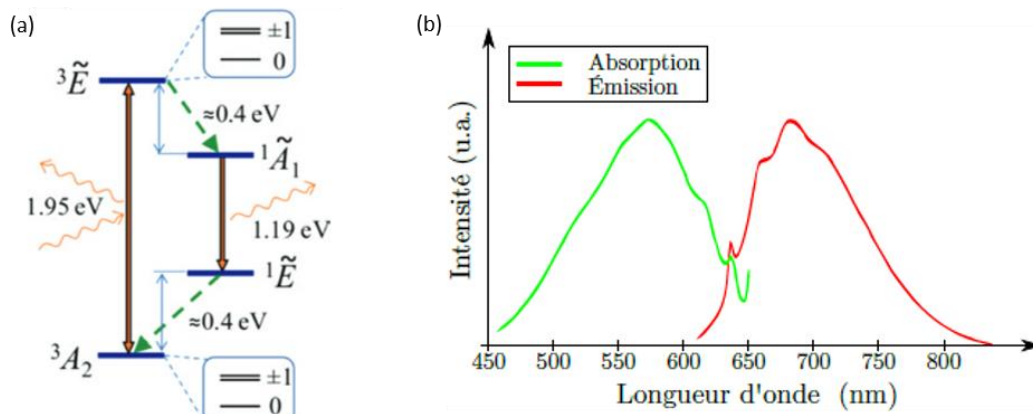


Figure 1.13 : (a) Diagramme d'énergie du centre NV⁻ [106]. (b) Spectre d'absorption (en vert) et d'émission (en rouge) du centre NV⁻ [107].

A température ambiante, le couplage de la transition radiative avec les phonons de la matrice diamant est responsable d'un élargissement du spectre d'émission autour de la ZPL. Les spectres d'absorption (en vert) et d'émission (en rouge) du centre NV⁻ sont représentés sur la Figure 1.13(b) [107]. On observe que le décalage de Stokes est suffisamment important pour pouvoir exciter les centres à la longueur d'onde $\lambda_L = 520$ ou 532 nm et séparer la luminescence du faisceau pompe de celle des émetteurs en utilisant un filtre passe-haut à 600 nm.

Nous avons choisi de réaliser l'ensemble des travaux de cette thèse avec des nanodiamants colloïdaux commerciaux produits par Adamas Nanotechnologies[®]. Ces nanodiamants ont été obtenus par broyage de diamants synthétisés à haute pression et haute température⁷ (HPHT) et ont un diamètre nominal de 40 nm. D'après le fabricant, environ 74 % des nanodiamants sont luminescents, et chaque nanodiamant contient entre 1 et 4 centres NV. Nous reviendrons plus en détail sur les caractéristiques de cette dispersion colloïdale de nanodiamants dans le Chapitre III.

⁷ Les nanodiamants commerciaux contenant des centres NV sont fabriqués soit par détonation soit par broyage de diamants synthétiques plus grands [108]. Les deux méthodes principales de synthèse du diamant sont la synthèse à haute pression et haute température (HPHT) et la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [109]. Les particules de diamant HPHT ou CVD sont broyées pour obtenir des nanodiamants, lesquels sont ensuite filtrés par taille (avec un diamètre compris typiquement entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de nanomètres).

1.3.2 Choix des structures résonantes : nano-antennes de silicium

1.3.2.1 Avantages des nano-antennes diélectriques à haut indice de réfraction par rapport aux nano-antennes plasmoniques

Nous avons présenté brièvement dans la section §1.2.3.3 les deux grandes catégories de nano-antennes optiques. Si au départ, les travaux impliquant un couplage émetteur-antenne se sont intéressés principalement aux nano-antennes plasmoniques, les nano-antennes diélectriques à haut indice de réfraction ont capté une attention croissante ces dernières années, pour deux raisons principales décrites ci-après [59], [74].

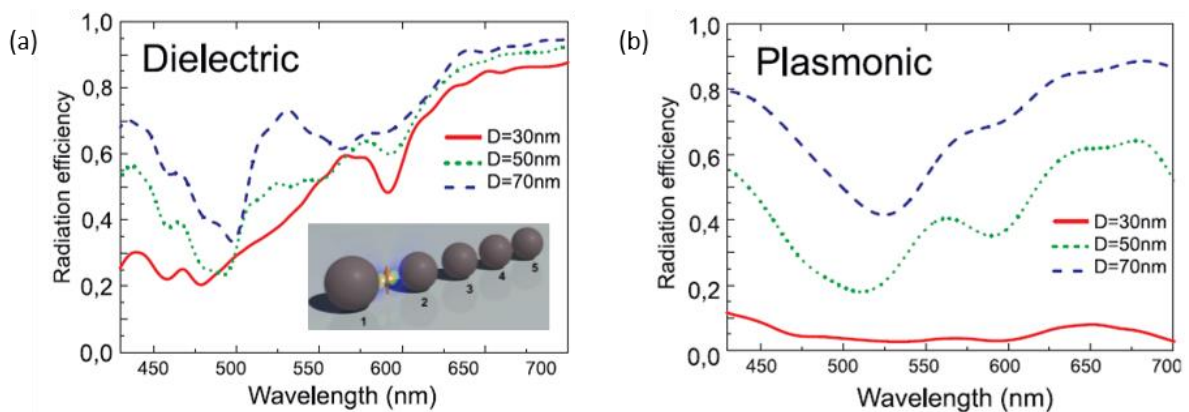


Figure 1.14 : Evolution de l'efficacité de rayonnement d'une antenne de type Yagi-Uda (comme représenté en insert) pour différentes distances de séparation D entre les éléments, selon que l'antenne est (a) diélectrique, en silicium, ou (b) plasmonique, en argent. Adapté de [92].

Premièrement, les pertes par absorption dans le métal sont importantes. L'efficacité de rayonnement d'une nano-antenne η_{rad} permet de quantifier ces pertes. Elle est définie par la relation [83] :

$$\eta_{rad} = \frac{P_{rad}}{P_{tot}} = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{loss}} \quad (1.34)$$

Avec $P_{tot} = P_{rad} + P_{loss}$ la puissance totale dissipée par l'antenne, somme de la puissance rayonnée en champ lointain (P_{rad}) ou dissipée de manière non-radiative (P_{loss}). Une valeur élevée de η_{rad} (proche de 1) indique que presque toute la lumière incidente est rediffusée par la nano-antenne. A titre d'illustration, la Figure 1.14 montre l'évolution théorique de l'efficacité de rayonnement d'une nano-antenne de type Yagi-Uda (dont la géométrie est représentée sur le dessin en insert de la Figure 1.14(a)) en fonction de la longueur d'onde, pour différentes distances de séparation D entre les éléments de l'antenne, et selon que celle-ci est (a) diélectrique (en silicium) ou (b) plasmonique (en argent) [92]. Tandis que η_{rad} est du même ordre de grandeur pour les deux types d'antennes lorsque $D = 70$ nm, pour les faibles distances de séparation l'efficacité de rayonnement de l'antenne diélectrique décroît dans une faible proportion alors que celle de l'antenne plasmonique diminue très fortement. Cette faible efficacité de rayonnement traduit des pertes par absorption élevées. Celles-ci peuvent contribuer à diminuer fortement l'intensité de luminescence d'émetteurs placés à proximité,

comme c'est le cas avec beaucoup de nano-antennes plasmoniques [2], [110]–[113]. En comparaison, les nano-antennes diélectriques présentent des pertes non-radiatives faibles.

Deuxièmement, les nano-structures à base de matériaux diélectriques à haut indice de réfraction supportent des résonances dipolaires et quadrupolaires dites magnétiques et électriques dans le visible. Même si cela n'a pas été exploité dans ces travaux de thèse, il est intéressant de noter que ces résonances magnétiques, présentes dans les géométries les plus simples, permettent de façonner la LDOS magnétique. Elles peuvent donc être utilisées pour contrôler l'émission des transitions dipolaires magnétiques de certains émetteurs (comme les cristaux dopés aux ions de terres rares) [114]–[116]. Ceci n'est pas possible avec des structures plasmoniques simples, et nécessite au contraire un travail sur la géométrie de ce type de structures [117].

Ces propriétés particulières des nano-antennes diélectriques ont donné lieu à des expériences relatives (i) à l'augmentation de l'intensité de luminescence/du taux de désexcitation radiatif d'émetteurs placés dans leur champ proche, et (ii) au contrôle de la diffusion de la lumière et à l'optimisation de la directivité de telles antennes (dû aux interférences entre les différents modes de Mie), à l'instar de celles réalisées auparavant avec des nano-antennes plasmoniques [118]–[120].

Compte-tenu des arguments évoqués ici et de la comparaison entre différents diélectriques à haut indice de réfraction (cf. §1.2.3.1), nous avons choisi d'utiliser des nano-antennes de silicium pour ces travaux de thèse. De telles nano-antennes présentent de faibles pertes par absorption et un facteur de qualité élevé, supportent des résonances d'ordres faibles accordées sur le spectre d'émission des centres NV pour des dimensions nanométriques, et de plus, elles sont compatibles avec la technologie CMOS. Les nano-antennes seront fabriquées par nanolithographie électronique selon un procédé qui sera décrit dans les chapitres suivants.

Pour résumer, **nous nous intéresserons dans l'ensemble de cette thèse à des systèmes hybrides composés de nanodiamants colloïdaux commerciaux et de nano-antennes de silicium lithographiées. Ces structures couplées seront élaborées par combinaison d'une approche descendante pour la fabrication des nano-antennes à une approche ascendante pour l'assemblage des nanodiamants⁸.**

⁸ La méthode d'assemblage dirigé utilisée sera décrite en détail dans le Chapitre III.

1.3.2.2 Etat de l'art du couplage entre une nano-antenne de silicium et un émetteur de photons uniques

Alors que les performances théoriques de diverses nano-antennes de silicium sont étudiées depuis plusieurs années et que plusieurs travaux font état d'un couplage expérimental entre des émetteurs luminescents et des nano-antennes de silicium, très peu de publications rapportent un couplage entre cette catégorie de nano-antennes et des émetteurs de photons uniques, signe que ce champ de recherche est récent et encore peu exploré [91], [119]–[122].

I. Staude *et al.* ont par exemple montré que la présence de nano-disques de silicium modifie le spectre de luminescence de BQs de PbS intégrées dans un film de polystyrène recouvrant les nano-antennes (Figure I.15) [122]. Ce façonnage dépend des dimensions des nano-structures, et par suite, de la position des résonances dipolaires magnétique et électrique. Comme évoqué précédemment, l'équipe de Rutckaia *et al.* a elle intégrée des BQs de Ge(Si) directement à l'intérieur de nano-pilliers cylindriques de silicium en configuration de monomère ou trimère, et a également observé une re-structuration du spectre d'émission des BQs en fonction de la position des résonances dipolaires magnétique et électrique (cf. Figure I.12(a)) [91]. Ces structures couplées bénéficient de l'exaltation importante du champ électrique à l'intérieur même des nano-nanostructures (cf. Figure I.8(a)). L'intensité de luminescence des émetteurs est augmentée d'un facteur 1,5 ou 9 dans le cas du monomère ou du trimère respectivement, et le facteur de Purcell (estimé numériquement) est d'environ 1,5 et 5,4 dans les deux situations.

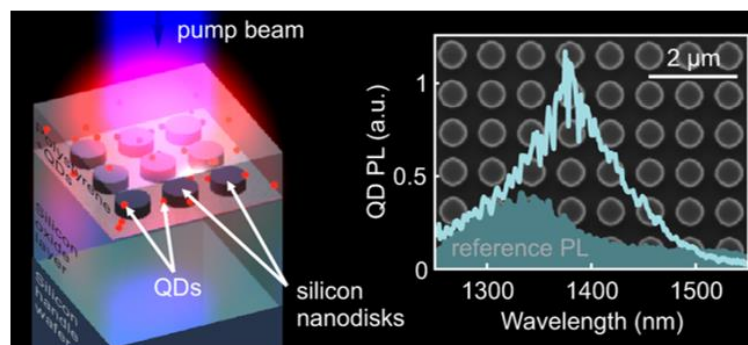


Figure I.15 : A gauche : représentation schématique de la disposition des BQs par rapport aux nano-antennes de silicium dans les travaux de la référence [122]. A droite : spectres de luminescences associés aux BQs couplées aux nano-disques (spectre du haut) et non couplées (spectre du bas).

Dans ces deux exemples, les seuls décrivant à notre connaissance un couplage entre une nano-antenne de silicium et des émetteurs de photons uniques (avant le début de cette thèse), la statistique d'émission des émetteurs n'a pas été caractérisée par des mesures de fonction d'autocorrélation (peut-être à cause du nombre élevé d'émetteurs dans les nano-antennes ou à proximité). Il semble que les expériences de couplage avec une exaltation de l'intensité de luminescence, un effet Purcell ou un contrôle de la directivité d'émission et montrant un dégroupement de photons (attesté par des mesures de $g^2(\tau)$) impliquent à ce

jour très majoritairement des nano-antennes plasmoniques ou hybrides⁹ [85], [94], [95], [104], [125], [126].

Pour résumer, dans le cadre de cette thèse nous avons choisi d'étudier le couplage entre des centres NV contenus dans des nanodiamants colloïdaux commerciaux et des nano-antennes en silicium exclusivement. L'intérêt de ces deux types d'objets a été documenté séparément, mais **il n'existe pas, à notre connaissance, de publications rapportant des expériences de couplage combinant ces éléments passifs (nano-antennes de silicium) et actifs (centres NV) à l'échelle de quelques émetteurs seulement.** Une attention particulière sera apportée au fait d'assembler un émetteur unique ou en faible nombre dans le champ proche des nano-antennes et le nombre de centres NV sera systématiquement caractérisé par des mesures de fonction d'autocorrélation en intensité (cf. section §1.1.2.2).

1.3.3 Outils de caractérisation optique de la luminescence des centres NV et du couplage émetteur-antenne

Le montage expérimental qui sera utilisé pour étudier la luminescence des centres NV et l'interaction entre les émetteurs et les nano-antennes de silicium est représenté sur la Figure 1.16 et décrit ci-après.

Un faisceau laser à $\lambda_L = 520$ nm (en régime impulsif) ou 532 nm (en régime continu) polarisé linéairement est focalisé à travers l'objectif à air d'un microscope confocal inversé d'ouverture numérique $NA = 0,9$ et de grossissement $\times 100$ sur la surface de l'échantillon. La direction de polarisation du faisceau incident peut être changée à l'aide d'une lame demi-onde. La résolution spatiale du microscope est limitée par la diffraction optique (critère de Rayleigh). La largeur à mi-hauteur (FWHM) du spot laser d_{laser} est définie par la relation [8] :

$$d_{laser} = \frac{0.61 \lambda}{NA} \quad (1.35)$$

Soit $d_{laser} \approx 360$ nm pour les mesures de luminescence réalisées dans cette thèse. L'échantillon est monté sur une platine piézoélectrique mobile dans les directions x , y . Le signal de luminescence des centres NV est collecté par le même objectif et séparé du signal laser par un filtre dichroïque à 550 nm. Sauf mention contraire, il est suivi d'un filtre passe-haut à 600 nm utilisé pour filtrer le signal de luminescence des centres NV dans un état de charge négatif par rapport à ceux avec un état de charge neutre. Un miroir amovible permet de renvoyer ce signal sur deux sorties différentes. La sortie de droite est utilisée pour acquérir des images champ large de l'échantillon avec une caméra EMCCD, précédée au besoin d'un filtre passe-

⁹ Quelques travaux avec des nano-antennes diélectriques non silicium montrant un dégroupement de photons ont été publiés après le début de cette thèse [118], [123], [124].

bande. Le signal de luminescence renvoyé sur la sortie de gauche est filtré spatialement par un sténopé positionné dans un plan conjugué image pour collecter la lumière provenant d'une surface circulaire limitée de l'échantillon (800 nm de diamètre dans le plan de l'échantillon). La luminescence est ensuite analysée par une caméra CCD couplée à un spectromètre avec un réseau de 300 traits/mm pour enregistrer les spectres d'émission. Le signal de luminescence est également envoyé sur une ou deux photodiodes à avalanche selon les mesures à réaliser : cartographies de luminescence, fonction d'autocorrélation en intensité ou déclin de luminescence. Le miroir orientable permet éventuellement de déplacer le spot laser hors axe optique à la surface de l'échantillon de manière à exciter des centres NV et collecter leur luminescence en deux points distincts (comme ce sera le cas dans le Chapitre II).

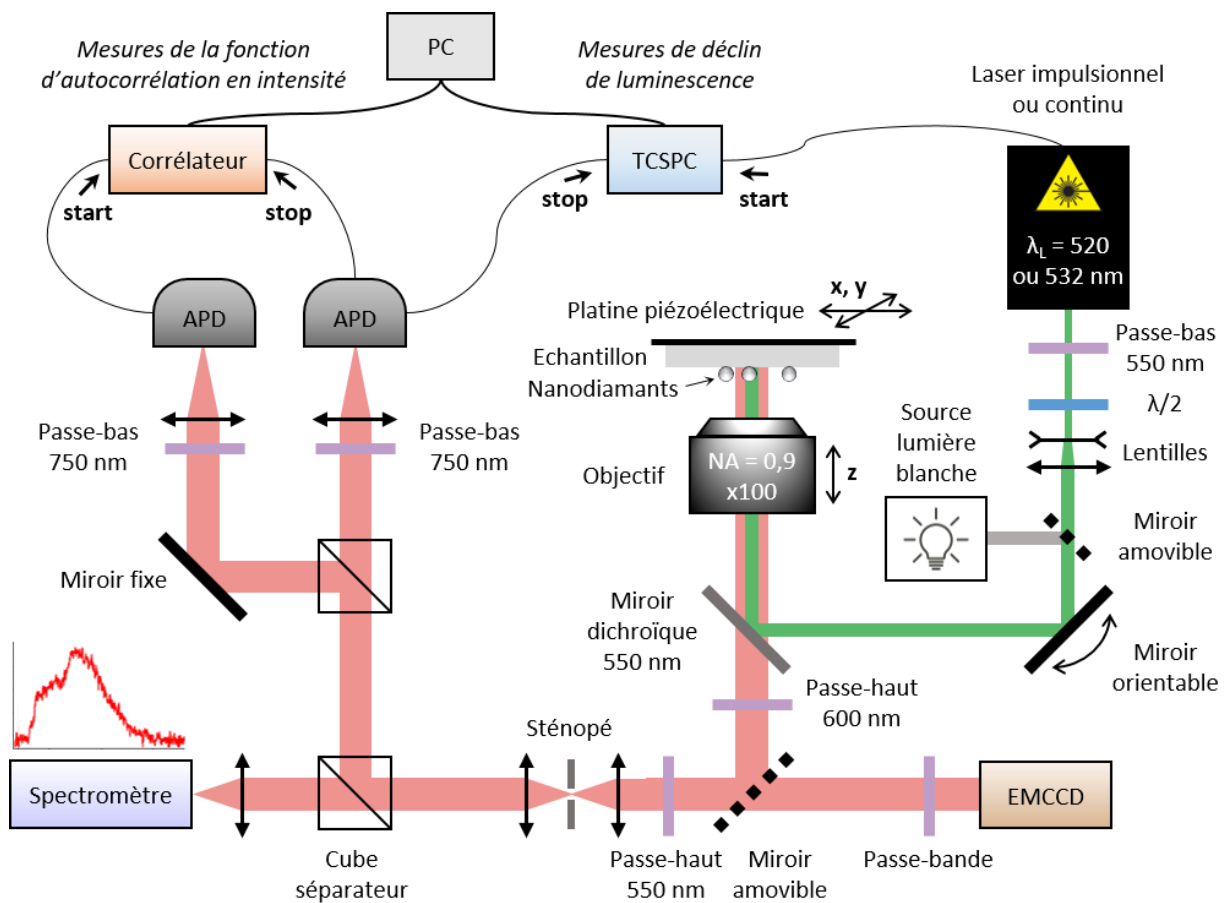


Figure I.16 : Schéma simplifié du dispositif expérimental utilisé tout au long de cette thèse pour étudier la luminescence des centres NV contenus dans les nanodiamants et le couplage émetteurs-antennes.

I.3.3.1 Cartographies de luminescence

Une seule photodiode à avalanche est nécessaire pour reconstruire les cartographies de la luminescence émise par les centres NV. Ces cartographies sont construites point par point par balayage de l'échantillon par rapport au laser opérant en régime continu. L'échantillon est déplacé selon x , y par la platine piézoélectrique de translation, tandis que la photodiode à avalanche enregistre le nombre de photons émis en chaque point pendant un intervalle de temps régulier (100 ms/pixel).

1.3.3.2 Fonction d'autocorrélation en intensité

Comme expliqué précédemment (cf. section §1.1.2.2 et Figure I.3), les deux photodiodes sont utilisées pour enregistrer la fonction d'autocorrélation en intensité des émetteurs¹⁰, toujours en régime continu. Elles sont reliées à un corrélateur retraçant l'histogramme des retards entre deux photodétections sur l'une ou l'autre des photodiodes. Soient N_1 et N_2 les nombres moyens de coups par seconde détectés sur chaque photodiode, T_{tot} la durée d'intégration totale et ω l'échantillonnage temporel du corrélateur. L'histogramme des retards $C(\tau)$ est normalisé selon :

$$C_N(\tau) = \frac{C(\tau)}{N_1 N_2 T_{tot} \omega} \quad (I.36)$$

Puis il est corrigé afin d'obtenir la fonction d'autocorrélation en intensité, telle que [9] :

$$g^2(\tau) = \frac{C_N(\tau) - (1 - \rho^2)}{\rho^2} \quad (I.37)$$

Où $\rho = S/(S+B)$ avec S le signal de luminescence des centres NV et B le bruit de fond (extraits des cartographies de luminescence).

Cette fonction d'autocorrélation en intensité peut être ajustée par une fonction correspondant à un système à deux ou trois niveaux afin d'extraire certains paramètres comme le nombre d'émetteurs, le taux de pompage ou les taux de désexcitation caractéristiques. Pour une faible puissance d'excitation, $g^2(\tau)$ est bien approximée par l'expression associée à un système à deux niveaux et définie comme :

$$g^2(\tau) = 1 - \frac{e^{-(r+\gamma)\tau}}{N} \quad (I.38)$$

Avec r le taux de pompage, γ le taux d'émission spontané et N le nombre d'émetteurs de photons uniques. A retard nul, on retrouve $g^2(0) = 1-1/N$ (cf. équation (I.20)). Un seul émetteur de photons uniques correspond à $g^2(0) < 0,5$. Nous utiliserons donc ce montage HBT pour déterminer le nombre N de centres NV contenus dans les nanodiamants et évaluer la potentielle unicité de l'émetteur.

Si le nanodiamant luminesce peu (par exemple s'il contient un unique centre NV), il peut être utile d'augmenter la puissance laser pour réduire la durée totale d'intégration et conserver un temps d'expérience raisonnable. Pour un taux de pompage élevé, l'ajustement

¹⁰ L'expérience de HBT est techniquement réalisable avec une seule photodiode, cependant, dans notre cas le dispositif de comptage de photons uniques a un temps mort de 22 ns, proche de la durée de vie de l'état excité des centres NV ($\tau_{NV} \approx 25$ ns). L'utilisation de deux photodiodes en parallèle permet d'éviter qu'un deuxième photon émis peu après un premier photon ne soit pas détecté à cause de ce temps mort.

de $g^2(\tau)$ par un modèle à trois niveaux est alors plus adapté. Celui-ci tient compte de l'existence de l'état métastable (voir Figure I.13(a)), à l'origine d'un groupement de photons se traduisant par une remontée de la courbe de part et d'autre du creux à $\tau = 0$ caractéristique du dégroupement de photons, et telle que $g^2(\tau) \geq 1$ pour les faibles retards. Dans ce contexte, la fonction d'autocorrélation en intensité peut être approximée par [9] :

$$g^2(\tau) = 1 - \beta e^{-\gamma_1 \tau} + (\beta - 1) e^{-\gamma_2 \tau} \quad (I.39)$$

dans le cas d'un seul émetteur, avec les paramètres γ_1 , γ_2 et β définis en fonction des taux d'excitation et de désexcitation associés au système comme dans la référence [9].

Même si l'ajustement approprié des mesures expérimentales peut permettre en théorie d'accéder au taux de désexcitation radiatif des émetteurs, et par suite à leur temps de vie, il ne s'agit pas de la méthode que nous utiliserons pour obtenir cette donnée. Le temps de vie de l'état excité sera déterminé à partir des mesures de déclin de luminescence décrites ci-après.

I.3.3.3 Mesures de déclin de luminescence

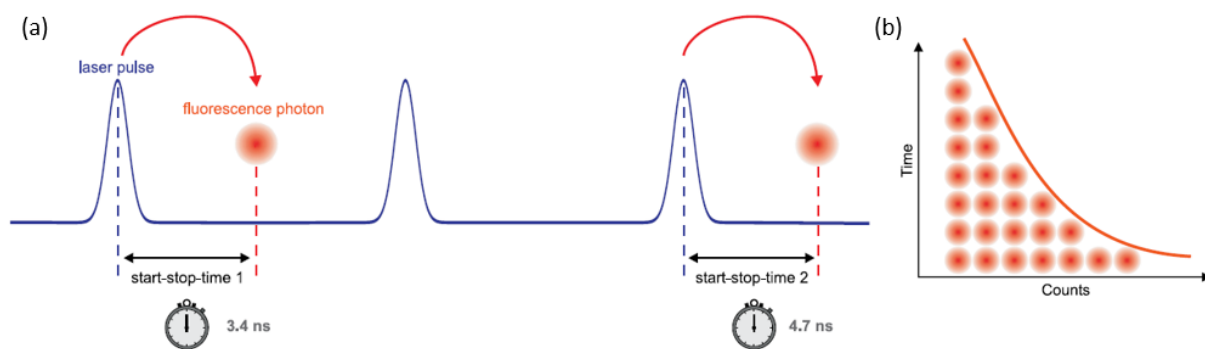


Figure I.17 : Principe de la méthode de comptage de photons uniques corrélés en temps [127]. (a) Des impulsions lasers sont émises avec un certain taux de répétition. L'intervalle de temps séparant l'impulsion laser de la détection consécutive d'un photon de luminescence est enregistré. (b) L'histogramme de ces intervalles de temps est formé progressivement. La luminescence décroît de manière exponentielle avec un temps caractéristique τ appelé durée de vie.

Le principe du comptage de photons uniques corrélés dans le temps (TCSPC) est le suivant : le laser fonctionne en régime impulsionnel et la carte électronique enregistre le délai entre l'émission d'une impulsion laser et la détection consécutive d'un photon de luminescence par la photodiode. L'opération est répétée plusieurs fois de manière à construire un histogramme de ces intervalles de temps rendant compte du déclin de luminescence, comme représenté sur la Figure I.17 [127]. Le taux de répétition du laser doit être adapté à la durée de vie des émetteurs afin de s'assurer que ces derniers émettent un photon avant qu'une deuxième impulsion laser ait lieu. Puisque le temps de vie de l'état excité est typiquement de quelques dizaines de nanosecondes pour les centres NV, nous utiliserons un taux de répétition de 10 ou 20 MHz.

La décroissance du signal de luminescence est inversement proportionnelle au taux de désexcitation des émetteurs avec, pour rappel, $\Gamma_{tot} = \tau^{-1}$ (cf. §1.1.1, équation (I.10)). En outre, comme les pertes par absorption sont faibles dans les nano-structures de silicium, nous pouvons faire l'approximation que $\tau \approx \Gamma_r^{-1}$. Il est possible de déterminer expérimentalement le temps de vie de l'état excité en ajustant cette courbe avec le modèle adéquat et remonter ainsi au taux de désexcitation radiatif des émetteurs. Dans le cas de centres NV, il a été montré que le déclin de luminescence est bi-exponentiel (ce que nous confirmerons dans les prochains chapitres) [128]. Deux temps caractéristiques γ sont associés : un temps court attribué à des effets de surface, et un temps long correspondant à la durée de vie de l'état excité. Nous nous intéresserons à ce dernier exclusivement dans l'ensemble de cette thèse.

Enfin, nous confronterons régulièrement les résultats expérimentaux (intensité de luminescence, modification de la durée de vie des émetteurs...) obtenus avec ce montage avec des simulations numériques basées principalement sur la méthode de la fonction de Green dyadique. Celle-ci est introduite dans la section suivante.

I.4 Modélisation de l'interaction émetteur-antenne : méthode de la fonction de Green dyadique (GDM)

I.4.1 Principe de la GDM

Considérons une nano-structure (plasmonique ou diélectrique) de forme arbitraire placée dans un environnement particulier et éclairée par un champ $\{\mathbf{E}, \mathbf{B}\}$. La réponse de la nano-structure à cette excitation lumineuse est obtenue en résolvant les équations de Maxwell. Plusieurs méthodes numériques existent pour cela, comme par exemple la méthode des éléments finis (FEM), la méthode des dipôles couplés (DDA), ou la méthode de la fonction de Green dyadique (GDM) [129]. **Nous avons opté pour cette dernière, qui repose sur la résolution des équations de Maxwell dans le domaine fréquentiel par intégration sur le volume de la structure.** Dans cette approche, la structure est discrétisée en N cellules et assimilée à un ensemble de N dipôles fluctuants couplés entre eux. La propagation du champ électromagnétique émis par ces dipôles est décrite par des tenseurs de Green ou susceptibilités du champ. Le formalisme des tenseurs de Green a été développé par G. S. Agarwal dans les années 1970 puis repris et adapté une vingtaine d'années plus tard par C. Girard, A. Dereux et O. J. F. Martin dans le but de décrire les propriétés électromagnétiques de nano-structures arbitraires [130]–[132]. Plusieurs grandeurs physiques peuvent ainsi être déduites du champ électromagnétique à l'intérieur de la structure. La GDM permet par exemple de calculer la distribution du champ à proximité d'une structure [133], le diagramme de rayonnement d'une nano-antenne [134], les sections efficaces (et efficacités) d'absorption et de diffusion d'une structure [129] ou encore la cartographie de LDOS dans un plan donné [135]. Les possibilités de changer le type d'illumination et de tenir compte d'un substrat sur lequel repose la structure ou d'intégrer la structure dans un système multicouche sont des

atouts majeurs de cette méthode puisque nous pourrons ainsi modéliser au mieux les configurations expérimentales utilisées dans cette thèse.

Dans la section suivante, nous présentons sommairement les étapes permettant de résoudre les équations de Maxwell avec la GDM. Nous recommandons en particulier la lecture des thèses [136], [137] et des publications [129], [130], [138], [139] pour une description plus détaillée du formalisme de Green. Dans cette littérature comme dans ce manuscrit de thèse, le formalisme de Green est écrit dans le système centimètre-gramme-seconde (CGS) qui permet de simplifier grandement les calculs analytiques (les constantes fondamentales comme la permittivité et la perméabilité du vide sont implicites) et l'expression des résultats (avec des dimensions simples pour les observables). Des tableaux de conversion entre le système CGS et SI peuvent être trouvés dans la référence [140]. Les équations principales de la GDM en unités SI sont données dans l'Annexe A.

1.4.2 Introduction au formalisme de GDM

Soit une structure de géométrie quelconque avec une permittivité diélectrique relative ϵ_r et une perméabilité magnétique relative μ_r placée dans un environnement de permittivité ϵ_{env} . La structure et son environnement sont considérés non-magnétiques, avec $\mu_r = \mu_{env} = 1$. Une densité de charge $\rho(\mathbf{r}, t)$ et une densité de courant $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ sont associées à la structure.

La réponse optique de cette dernière est décrite par les équations de Maxwell, qui s'écrivent dans l'espace temporel (en unités CGS) :

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 4\pi\rho(\mathbf{r}, t) \quad (I.40a)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (I.40b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (I.40c)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (I.40d)$$

Avec $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ les vecteurs associés aux champs électrique, magnétique et au déplacement électrique à la position \mathbf{r} , et c la célérité de la lumière. Dans le domaine fréquentiel, les équations (I.40) s'écrivent [129] :

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi}{\epsilon_{env}} \rho(\mathbf{r}, \omega) \quad (I.41a)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = ik_0 \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) \quad (I.41b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (I.41c)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = -ik_0 \epsilon_{env} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \quad (I.41d)$$

Avec $\mathbf{D}(\omega, t) = \varepsilon_{env} \mathbf{E}(\omega, t)$, et $k_0 = \omega/c$ le nombre d'onde de la lumière dans le vide. En appliquant l'opérateur rotationnel aux équations (I.41b) et (I.41d), on déduit que :

$$\nabla \wedge [\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)] = ik_0 \left[-ik_0 \varepsilon_{env} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \right] \quad (I.42)$$

En utilisant l'identité $\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \Delta \mathbf{A}$ ainsi que les expressions des densités $\rho(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ liées à la polarisation électrique de la matière $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$ par les relations $\rho(\mathbf{r}, \omega) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$ et $\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$, on peut finalement réécrire l'équation (I.42) comme [129] :

$$(\Delta + k^2) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{4\pi}{\varepsilon_{env}} (k^2 + \nabla \nabla) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (I.43)$$

Où l'on a introduit $k^2 = k_0^2 \varepsilon_{env}$. L'équation (I.43) est l'équation d'onde du champ électrique.

La théorie des fonctions de Green est utilisée pour résoudre l'équation différentielle précédente. Considérons l'opérateur différentiel O_r agissant sur la variable \mathbf{r} , et deux fonctions arbitraires $f(\mathbf{r})$ et $g(\mathbf{r})$ telles que :

$$O_r f(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) \quad (I.44)$$

Il existe une fonction de Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ solution de l'équation homogène qui vérifie :

$$O_r G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (I.45a)$$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = O_r^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (I.45b)$$

Si la fonction de Green est connue, la solution de l'équation différentielle peut être trouvée à partir des équations (I.44) et (I.45) selon :

$$f(\mathbf{r}) = O_r^{-1} g(\mathbf{r}) = O_r^{-1} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') g(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') g(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (I.46)$$

Réécrivons maintenant l'équation (I.43) sous forme opératorielle, comme :

$$O_r \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -\mathcal{A}_r \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (I.47)$$

Avec $O_r = (\Delta + k^2)$ et $\mathcal{A}_r = (4\pi/\varepsilon_{env})/(k^2 \mathbf{I} + \nabla \nabla)$ des opérateurs agissant sur la variable \mathbf{r} , et \mathbf{I} la matrice identité. D'après la théorie des fonctions de Green, il existe un tenseur dyadique de Green $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ solution d'une équation de la forme de (I.47) tel que [129] :

$$O_r \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\mathcal{A}_r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (I.48a)$$

$$\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -O_r^{-1} \mathcal{A}_r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (I.48b)$$

Par suite, on peut réécrire le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ sous la forme [129] :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \int_V \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (1.49)$$

Où l'intégrale est réalisée sur le volume V de la structure. La solution générale de l'équation (1.43) correspond à la somme de la solution de l'équation d'onde homogène (en l'absence de structure) et de la solution particulière ci-dessus, soit [129] :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_V \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (1.50)$$

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, on considère que la polarisation électrique est proportionnelle au champ électrique, soit [138] :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = \chi_e(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (1.51)$$

Avec pour $\mathbf{r} \in V$, la susceptibilité électrique relative :

$$\chi_e(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\varepsilon_r(\omega) - \varepsilon_{env}}{4\pi} \quad (1.52)$$

Et $\chi_e(\mathbf{r}, \omega) = 0$ sinon. En remplaçant cette expression dans l'équation (1.50), on arrive à l'équation de Lippmann-Schwinger vectorielle :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_V \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi_e(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (1.53)$$

L'équation (1.53) relie le champ électrique incident \mathbf{E}_0 au champ électrique total \mathbf{E} à l'intérieur de la structure et dû à la réponse de cette dernière à l'excitation externe.

Considérons un dipôle électrique \mathbf{p} oscillant à la pulsation ω et situé en $\mathbf{r}' = 0$. Le vecteur polarisation électrique est alors décrit par la relation $\mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) = \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega) \delta(\mathbf{r}' - 0)$. D'après l'équation (1.49), le champ électrique généré par ce dipôle s'écrit [129] :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega) \quad (1.54)$$

Cette relation montre pourquoi, par analogie avec la susceptibilité $\chi_e(\mathbf{r}, \omega)$, le tenseur dyadique de Green est aussi appelé susceptibilité du champ électrique.

Pour déterminer l'expression de $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, on introduit la fonction de Green scalaire $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ associée à l'équation d'onde homogène et telle que [129] :

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -O_r^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.55)$$

En multipliant les deux membres de cette expression par les opérateurs \mathcal{A}_r et O_r puis en utilisant la commutation entre ces deux opérateurs ainsi que l'expression (1.48b) on peut montrer que le tenseur dyadique de Green $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ associé à une structure dans le vide est défini comme [138] :

$$\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathcal{A}_r G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{\varepsilon_{env}} (k^2 \mathbf{I} + \nabla \nabla) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \quad (I.56)$$

Avec la fonction de Green scalaire définie par la relation [129] :

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (I.57)$$

En introduisant la notation $\mathbf{R} = \mathbf{r}-\mathbf{r}'$, on peut réécrire le tenseur dyadique de Green en fonction de trois tenseurs dyadiques \mathbf{T}_1 , \mathbf{T}_2 et \mathbf{T}_3 selon [129] :

$$\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{e^{ik|\mathbf{R}|}}{\varepsilon_{env}} [-k^2 \mathbf{T}_1(\mathbf{R}) - ik \mathbf{T}_2(\mathbf{R}) + \mathbf{T}_3(\mathbf{R})] \quad (I.58)$$

Avec :

$$\mathbf{T}_1(\mathbf{R}) = \frac{\mathbf{R}\mathbf{R} - \mathbf{I}|\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^3} \quad (I.59a)$$

$$\mathbf{T}_2(\mathbf{R}) = \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - \mathbf{I}|\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^4} \quad (I.59b)$$

$$\mathbf{T}_3(\mathbf{R}) = \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - \mathbf{I}|\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^5} \quad (I.59c)$$

Il apparait que les tenseurs $\mathbf{T}_1 \propto 1/|\mathbf{R}|$, $\mathbf{T}_2 \propto 1/|\mathbf{R}|^2$ et $\mathbf{T}_3 \propto 1/|\mathbf{R}|^3$ décrivent les effets de champs lointain, intermédiaire et proche respectivement.

Afin de résoudre numériquement l'équation (I.53), la structure est discrétisée en N cellules de volume V_{cell} situées aux positions \mathbf{r}_i . Notons que compte tenu des géométries des nano-antennes qui seront considérées par la suite, un maillage cubique avec un pas de discrétisation d sera choisi dans l'ensemble des simulations GDM effectuées dans cette thèse, de sorte que $V_{cell} = d^3$. Par ailleurs, on remarque que la fonction de Green scalaire (I.57) intégrée lors du calcul de l'équation (I.53) diverge quand $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, c'est-à-dire lorsque les positions du point source (du dipôle électrique) et du point où le champ électrique est évalué sont confondus. Pour contourner cette singularité, le tenseur dyadique de Green $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est normalisé. Dans le cas considéré ici (maillage cubique, pas d) [141] :

$$\mathbf{G}_{0,cube}(\mathbf{r}', \mathbf{r}', \omega) = -\frac{4\pi}{3\varepsilon_{env}d^3} \mathbf{I} \quad (I.60)$$

Reprenons la discrétisation de la structure. L'intégrale de l'équation de Lippmann-Schwinger vectorielle est changée en une somme discrète sur N selon [138] :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i, \omega) + \sum_{j=1}^N \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) \cdot \chi_e(\mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) V_{cell} \quad (I.61)$$

Qui peut être réécrite sous la forme :

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^N [\delta_{ij} \mathbf{I} - \chi_e(\mathbf{r}_j) \cdot V_{cell} \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j) \quad (1.62)$$

On introduit les vecteurs $\mathbf{E}_{0,obj}$ et \mathbf{E}_{obj} de dimension $3N$ contenant l'ensemble des vecteurs du champ électrique dans la structure ainsi que la matrice \mathbf{M} composée de N sous-matrices 3×3 , tels que :

$$\mathbf{E}_{0,obj} = [\mathbf{E}_{0,x}(r_1), \mathbf{E}_{0,y}(r_1), \mathbf{E}_{0,z}(r_1), \mathbf{E}_{0,x}(r_2), \dots, \mathbf{E}_{0,z}(r_N)] \quad (1.63a)$$

$$\mathbf{E}_{obj} = [\mathbf{E}_x(r_1), \mathbf{E}_y(r_1), \mathbf{E}_z(r_1), \mathbf{E}_x(r_2), \dots, \mathbf{E}_z(r_N)] \quad (1.63b)$$

$$\mathbf{M}_{ij} = \delta_{ij} \mathbf{I} - \chi_e(\mathbf{r}_j) \cdot V_{cell} \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (1.63c)$$

L'équation (1.62) peut être exprimée de manière matricielle comme :

$$\mathbf{E}_{0,obj} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_{obj} \quad (1.64)$$

Cette expression montre que le champ électrique local \mathbf{E}_{obj} dans la structure peut être déduit du champ électrique incident $\mathbf{E}_{0,obj}$ en inversant la matrice \mathbf{M} , selon :

$$\mathbf{E}_{obj} = \mathcal{K} \cdot \mathbf{E}_{0,obj} \quad (1.65)$$

Avec $\mathcal{K}(\omega) = \mathbf{M}^{-1}(\omega)$ le propagateur généralisé du champ [129], [130], [138]. C'est lui qui relie le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ au champ incident $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$. Une fois \mathcal{K} connu, le champ électrique est obtenu en tout point de la structure, et l'équation de Lippmann-Schwinger (1.53) permet ensuite de calculer le champ électrique propagé en tout point de l'espace [142].

Enfin, nous avons considéré jusqu'alors le tenseur dyadique de Green $\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ décrivant une structure dans un environnement homogène, mais la GDM permet également de prendre en compte un substrat ou un environnement multicouche, de sorte que la susceptibilité du champ est alors redéfinie comme [138] :

$$\mathbf{G}_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \mathbf{G}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \quad (1.66)$$

Nous renvoyons le lecteur aux références [143], [144] pour le calcul du tenseur dyadique de Green associé.

1.4.3 Propriétés optiques dérivées de la GDM

La connaissance du champ électromagnétique en tout point de l'espace permet d'extraire plusieurs informations concernant les propriétés optiques d'une structure (ici, non-magnétique) sous un certain type d'illumination.

I.4.3.1 Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion

Les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion d'une telle structure (éclairée par exemple par une onde plane) sont calculées à partir du champ proche dans la nano-structure *via* les expressions [136] :

$$\sigma_{ext}(\omega) = \frac{4\pi k}{|E_0(\mathbf{r}, \omega)|^2} \int_V \text{Im}\{\mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)\} d\mathbf{r} \quad (I.67a)$$

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{4\pi k}{|E_0(\mathbf{r}, \omega)|^2} \int_V \text{Im}\{\epsilon_r(\omega)\} |\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)|^2 d\mathbf{r} \quad (I.67b)$$

$$\sigma_{diff} = \sigma_{ext} - \sigma_{abs} \quad (I.67c)$$

Où \mathbf{E}_0^* désigne le complexe conjugué du champ exciteur \mathbf{E}_0 .

I.4.3.2 Distribution du champ électrique

Les cartographies du champ électrique sont obtenues en calculant l'intensité normalisée du champ en tout point \mathbf{r} , selon [136] :

$$I_e(\mathbf{r}, \omega) = \frac{|\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)|^2}{|\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)|^2} \quad (I.68)$$

Avec \mathbf{E} le champ diffusé par la structure \mathbf{E}_{diff} ou le champ total $\mathbf{E}_{tot} = \mathbf{E}_{diff} + \mathbf{E}_0$.

I.4.3.3 Taux de désexcitation d'un émetteur dipolaire électrique

On considère maintenant un dipôle électrique \mathbf{p} placé dans un environnement homogène à la position \mathbf{r}_0 , orienté selon \mathbf{u} , d'amplitude p et oscillant à la fréquence ω . Le taux de désexcitation du dipôle de transition électrique est décrit par l'expression [138] :

$$\Gamma_e(\mathbf{r}_0, \omega) = \Gamma_e^0(\omega) \left[1 + \frac{3}{2k_0^3} \mathbf{u} \cdot \text{Im}\{\mathbf{G}_p(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)\} \cdot \mathbf{u} \right] \quad (I.69)$$

Avec [138] :

$$\mathbf{G}_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) = \int_V d\mathbf{r}' \int_V d\mathbf{r}'' \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi_e(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathcal{K}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathbf{G}_0(\mathbf{r}'', \mathbf{r}_0, \omega) d\mathbf{r}'' \quad (I.70)$$

$$\Gamma_e^0(\omega) = \frac{4k_0^3 p^2}{3\hbar} \quad (I.71)$$

Où \mathcal{K} désigne le propagateur généralisé (cf. équation (I.65)) et \mathbf{G}_0 le tenseur dyadique de Green (cf. équation (I.56)). L'équation (I.70) décrit le couplage entre les dipôles induits dans tout le volume de la structure par le dipôle électrique source en \mathbf{r}_0 . L'expression (I.71) est cohérente avec l'équation (I.8) donnée auparavant en unités SI puisque $\epsilon_0 = 1/4\pi$ en unités

CGS [145]. Rappelons que le taux de désexcitation est proportionnel à la LDOS et que par suite, le taux de désexcitation normalisé Γ_e/Γ_0 est équivalent à la LDOS ρ_e normalisée par sa valeur dans le vide ρ_0 , avec [136] :

$$\rho_e(\mathbf{r}_0, \omega) = \rho_0(\omega) + \frac{1}{2\pi^2\omega} \text{Im} \left\{ \text{Tr} \left[\mathcal{G}_p(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \right] \right\} \quad (1.72)$$

Où “Tr” désigne la trace du tenseur.

Comme expliqué plus haut, la résolution numérique de ces équations implique une transformation des intégrales en sommes discrètes, et l’expression du tenseur dyadique de Green peut être modifiée pour tenir compte d’un substrat ou d’un environnement multicouche. **Sauf mention contraire explicite, toutes les simulations numériques présentées dans cette thèse seront effectuées avec le formalisme de Green en utilisant l’outil pyGDM (en langage python) développé ces dernières années au CEMES** principalement par P. R. Wiecha, C. Girard, G. Colas des Francs, A. Arbouet, R. Marty, C. Majorel, A. Patoux et Y. Brûlé [138], [139]. Le choix du système CGS pour le formalisme de Green est sans incidence sur les résultats étant donné que les valeurs obtenues sous pyGDM sont converties systématiquement afin d’être conformes au système d’unités SI (sections efficaces en nm², intensité du champ électrique et taux de désexcitation normalisé sans unités...).

I.5 Conclusion du Chapitre I

Dans ce premier chapitre, nous avons décrit les bases théoriques, expérimentales et numériques nécessaires à la compréhension des chapitres suivants.

Nous considérerons par la suite le couplage entre des centres NV contenus dans des nanodiamants colloïdaux et des nano-antennes diélectriques à haut indice de réfraction en silicium (associés en utilisant deux approches ascendante et descendante différentes). Nous avons vu que cette source modèle de photons uniques est large bande, photostable même à température ambiante, et que la durée de vie de l’état excité de l’ordre de la dizaine de nanosecondes. Les nano-structures en silicium, elles, présentent des résonances de Mie dites électriques et magnétiques dans le visible. La nature de ces résonances impose une condition sur la taille minimale des structures. Pour une nano-particule sphérique par exemple, la première résonance (mode dipolaire magnétique) apparaît lorsque le diamètre est de l’ordre de la centaine de nanomètres ($D \sim n/\lambda$). De telles nano-structures combinent une forte localisation et exaltation du champ électromagnétique et de la LDOS ainsi que de faibles pertes par absorption. De plus, les techniques de nano-fabrication actuelles permettent désormais de réaliser des nano-structures de géométrie et taille variées favorisant un effet optique particulier (effet Purcell ou directivité par exemple). Compte-tenu de ces divers éléments, ce système émetteur-antenne (centres NV + nano-structures silicium) s’annonce prometteur pour contrôler et optimiser l’émission de photons uniques, bien qu’il ait très peu

été étudié expérimentalement jusqu'alors. Nous pouvons faire l'hypothèse que la littérature modeste sur ce type de système est due en partie à la difficulté de positionner des émetteurs de photons uniques ponctuels de manière contrôlée dans le champ proche optique des nano-antennes (contrainte expérimentale qui sera abordée plus en détail par la suite).

Nous utiliserons un microscope confocal inversé combiné à un montage de type Hanbury Brown & Twiss et à un dispositif de comptage de photons résolu en temps pour caractériser la luminescence des centres NV et leur photodynamique d'émission à proximité des nano-structures ainsi que pour quantifier le nombre d'émetteurs contenus dans les nanodiamants. Quand c'est possible, ces résultats expérimentaux seront comparés aux résultats prédits par des simulations numériques basées sur la Méthode Dyadique de Green effectuées grâce à l'outil pyGDM développé au CEMES ces dernières années.

I.6 Références du Chapitre I

- [1] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Boston, MA: Springer US (1999).
- [2] P. Albella *et al.*, Low-Loss Electric and Magnetic Field-Enhanced Spectroscopy with Subwavelength Silicon Dimers. *The Journal of Physical Chemistry C* **117** 13573-13584 (2013).
- [3] P. Bharadwaj, B. Deutsch, et L. Novotny, Optical Antennas. *Advances in Optics and Photonics* **1** 438 (2009).
- [4] M. Agio, Optical antennas as nanoscale resonators. *Nanoscale* **4** 692-706 (2012).
- [5] B. Lounis et M. Orrit, Single-photon sources. *Reports on Progress in Physics* **68** 1129 (2005).
- [6] S. Buckley, K. Rivoire, et J. Vučković, Engineered quantum dot single-photon sources. *Reports on Progress in Physics* **75** 126503 (2012).
- [7] R. Alléaume, Réalisation expérimentale de sources de photons uniques, caractérisation et application à la cryptographie quantique. Thèse de doctorat (Université Pierre et Marie Curie - Paris VI) (2004).
- [8] L. Novotny et B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press (2006).
- [9] M. Berthel *et al.*, Photophysics of single nitrogen-vacancy centers in diamond nanocrystals. *Physical Review B* **91** 035308 (2015).
- [10] A. Beveratos, Réalisation expérimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés individuels dans le diamant; application à la cryptographie quantique. Thèse de doctorat (Université Paris Sud - Paris XI) (2002).
- [11] C. Gerry et P. Knight, *Introductory quantum optics*. Cambridge University Press (2005).
- [12] A. Acín *et al.*, The quantum technologies roadmap: a European community view. *New Journal of Physics* **20** 080201 (2018).
- [13] J. Zhang *et al.*, Study on Worldwide Development and Trends of Quantum Technologies Based on Patent Data. *International Journal of Information and Education Technology* **10** 239-244 (2020).
- [14] N. Gisin *et al.*, Quantum cryptography. *Reviews of Modern Physics* **74** 145-195 (2002).
- [15] V. Padamvathi, B. V. Vardhan, et A. V. N. Krishna, Quantum Cryptography and Quantum Key Distribution Protocols: A Survey. in *2016 IEEE 6th International Conference on Advanced Computing (IACC)*, Bhimavaram, India 2016 556-562.
- [16] J. Wang *et al.*, Integrated photonic quantum technologies. *Nature Photonics* **14** 273-284 (2019).
- [17] E. Diamanti *et al.*, Practical challenges in quantum key distribution. *npj Quantum Information* **2** 16025 (2016).
- [18] M. Sasaki, Quantum Key Distribution and Its Applications. *IEEE Security & Privacy* **16** 42-48 (2018).
- [19] C. H. Bennett et G. Brassard, Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing. *Proceedings of IEEE International Conference on Computers, Systems and Signal Processing* 174-179 (1984).
- [20] F.-G. Deng et G. L. Long, Bidirectional quantum key distribution protocol with practical faint laser pulses. *Physical Review A* **70** 012311 (2004).
- [21] D. Stucki, N. Brunner, et N. Gisin, Fast and simple one-way quantum key distribution. *Appl. Phys. Lett.* **87** 4 (2005).
- [22] G. Brassard *et al.*, Limitations on Practical Quantum Cryptography. *Physical Review Letters* **85** 1330-1333 (2000).

-
- [23] N. Lo Piparo, M. Razavi, et W. J. Munro, Memory-assisted quantum key distribution with a single nitrogen-vacancy center. *Physical Review A* **96** 052313 (2017).
- [24] C. Schimpf *et al.*, Quantum cryptography with highly entangled photons from semiconductor quantum dots. *Science Advances* **7** eabe8905 (2021).
- [25] D. A. Vajner *et al.*, Quantum Communication Using Semiconductor Quantum Dots. *arXiv:2108.13877 [cond-mat, physics:quant-ph]* (2021).
- [26] M. D. Eisaman *et al.*, Invited Review Article: Single-photon sources and detectors. *Review of Scientific Instruments* **82** 071101 (2011).
- [27] I. Aharonovich, D. Englund, et M. Toth, Solid-state single-photon emitters. *Nature Photonics* **10** 631-641 (2016).
- [28] W. J. Peveler, S. B. Jaber, et I. P. Parkin, Nanoparticles in explosives detection – the state-of-the-art and future directions. *Forensic Science, Medicine and Pathology* **13** 490-494 (2017).
- [29] A. L. Efros et D. J. Nesbitt, Origin and control of blinking in quantum dots. *Nature Nanotechnology* **11** 661-671 (2016).
- [30] C. Santori *et al.*, Triggered single photons from a quantum dot. *Physical Review Letters* **86** 1502-1505 (2001).
- [31] P. Michler *et al.*, A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device. *Science* **290** 2282-2285 (2000).
- [32] E. Moreau *et al.*, Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities. *Applied Physics Letters* **79** 2865-2867 (2001).
- [33] X. Brokmann *et al.*, Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals. *Applied Physics Letters* **85** 712-714 (2004).
- [34] Y. Arakawa et M. J. Holmes, Progress in quantum-dot single photon sources for quantum information technologies: A broad spectrum overview. *Applied Physics Reviews* **7** 021309 (2020).
- [35] P. Senellart, G. Solomon, et A. White, High-performance semiconductor quantum-dot single-photon sources. *Nature Nanotechnology* **12** 1026-1039 (2017).
- [36] C. Santori *et al.*, Indistinguishable photons from a single-photon device. *Nature* **419** 594-597 (2002).
- [37] C. Toninelli *et al.*, Single organic molecules for photonic quantum technologies. *Nature Materials* **20** 1615-1628 (2021).
- [38] F. D. Martini, G. D. Giuseppe, et M. Marrocco, Single-Mode Generation of Quantum Photon States by Excited Single Molecules in a Microcavity Trap. *Physical Review Letters* **76** 4 (1996).
- [39] C. Brunel *et al.*, Triggered Source of Single Photons based on Controlled Single Molecule Fluorescence. *Physical Review Letters* **83** 2722-2725 (1999).
- [40] S. G. Lukishova *et al.*, Room temperature single-photon source: single-dye molecule fluorescence in liquid crystal host. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **9** 1512-1518 (2003).
- [41] S. G. Lukishova *et al.*, Dye-doped cholesteric-liquid-crystal room-temperature single-photon source. *Journal of Modern Optics* **51** 1535-1547 (2004).
- [42] A. Kiraz *et al.*, Indistinguishable Photons from a Single Molecule. *Physical Review Letters* **94** 223602 (2005).
- [43] P. Lombardi *et al.*, Indistinguishable photons on demand from an organic dye molecule. *arXiv:2102.13055 [physics, physics:quant-ph]* (2021).

-
- [44] I. Aharonovich et E. Neu, Diamond Nanophotonics. *Advanced Optical Materials* **2** 911-928 (2014).
- [45] A. Beveratos *et al.*, Room temperature stable single-photon source. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics* **18** 191-196 (2002).
- [46] C. Kurtsiefer *et al.*, Stable Solid-State Source of Single Photons. *Physical Review Letters* **85** 4 (2000).
- [47] J. A. Smith *et al.*, The NV centre coupled to an ultra-small mode volume cavity: a high efficiency source of indistinguishable photons at 200 K. *Physical Review Applied* **15** 034029 (2021).
- [48] M. V. G. Dutt *et al.*, Quantum Register Based on Individual Electronic and Nuclear Spin Qubits in Diamond. *Science* **316** 1312-1316 (2007).
- [49] G. D. Fuchs *et al.*, A quantum memory intrinsic to single nitrogen–vacancy centres in diamond. *Nature Physics* **7** 789-793 (2011).
- [50] F. M. Stürner *et al.*, Compact integrated magnetometer based on nitrogen-vacancy centres in diamond. *Diamond and Related Materials* **93** 59-65 (2019).
- [51] S. Hong *et al.*, Nanoscale magnetometry with NV centers in diamond. *MRS Bulletin* **38** 155-161 (2013).
- [52] S. G. Lukishova, Room-Temperature Single-Photon Sources: State of the Art. in *OSA Quantum 2.0 Conference*, Washington, DC 2020 QW6B.3.
- [53] R. Schirhagl *et al.*, Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology. *Annual Review of Physical Chemistry* **65** 83-105 (2014).
- [54] P. Sibson *et al.*, Integrated silicon photonics for high-speed quantum key distribution. *Optica* **4** 6 (2017).
- [55] M. Atatüre *et al.*, Material platforms for spin-based photonic quantum technologies. *Nature Reviews Materials* **3** 38-51 (2018).
- [56] R. Uppu *et al.*, Scalable integrated single-photon source. *Science Advances* **6** eabc8268 (2020).
- [57] P. P. J. Schrinner *et al.*, Integration of Diamond-Based Quantum Emitters with Nanophotonic Circuits. *Nano Letters* **20** 8170-8177 (2020).
- [58] I. Aharonovich *et al.*, Diamond-based single-photon emitters. *Reports on Progress in Physics* **74** 076501 (2011).
- [59] M. R. Hasan et O. G. Hellesø, Dielectric optical nanoantennas. *Nanotechnology* **32** 202001 (2021).
- [60] A. E. Krasnok *et al.*, An antenna model for the Purcell effect. *Scientific Reports* **5** 12956 (2015).
- [61] K. H. Drexhage, Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. *Journal of Luminescence* **1** 693-701 (1970).
- [62] P. Goy *et al.*, Observation of Cavity-Enhanced Single-Atom Spontaneous Emission. *Physical Review Letters* **50** 1903-1906 (1983).
- [63] P. Lodahl, S. Mahmoodian, et S. Stobbe, Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures. *Reviews of Modern Physics* **87** 347-400 (2015).
- [64] T. Zhong *et al.*, Optically Addressing Single Rare-Earth Ions in a Nanophotonic Cavity. *Physical Review Letters* **121** 183603 (2018).
- [65] F. Liu *et al.*, High Purcell factor generation of indistinguishable on-chip single photons. *Nature Nanotechnology* **13** 835-840 (2018).

-
- [66] K. G. Fehler *et al.*, Purcell-enhanced emission from individual SiV⁻ center in nanodiamonds coupled to a Si₃N₄-based, photonic crystal cavity. *Nanophotonics* **9** 3655-3662 (2020).
- [67] M. Ruf *et al.*, Resonant Excitation and Purcell Enhancement of Coherent Nitrogen-Vacancy Centers Coupled to a Fabry-Perot Microcavity. *Physical Review Applied* **15** 024049 (2021).
- [68] A. F. Koenderink, Single-Photon Nanoantennas. *ACS Photonics* **4** 710-722 (2017).
- [69] A. Dousse *et al.*, Controlled Light-Matter Coupling for a Single Quantum Dot Embedded in a Pillar Microcavity Using Far-Field Optical Lithography. *Physical Review Letters* **101** 267404 (2008).
- [70] A. J. Bennett *et al.*, High performance single photon sources from photolithographically defined pillar microcavities. *Optics Express* **13** 50 (2005).
- [71] A. Faraon *et al.*, Resonant enhancement of the zero-phonon emission from a colour centre in a diamond cavity. *Nature Photonics* **5** 301-305 (2011).
- [72] B. J. M. Hausmann *et al.*, Coupling of NV Centers to Photonic Crystal Nanobeams in Diamond. *Nano Letters* **13** 5791-5796 (2013).
- [73] T. Schröder *et al.*, Scalable fabrication of coupled NV center - photonic crystal cavity systems by self-aligned N ion implantation. *Optical Materials Express* **7** 1514 (2017).
- [74] S. Bidault, M. Mivelle, et N. Bonod, Dielectric nanoantennas to manipulate solid-state light emission. *Journal of Applied Physics* **126** 094104 (2019).
- [75] C. F. Bohren et D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons (2008).
- [76] Z.-J. Yang *et al.*, Dielectric nanoresonators for light manipulation. *Physics Reports* **701** 1-50 (2017).
- [77] A. B. Evlyukhin *et al.*, Demonstration of Magnetic Dipole Resonances of Dielectric Nanospheres in the Visible Region. *Nano Letters* **12** 3749-3755 (2012).
- [78] D. G. Baranov *et al.*, All-dielectric nanophotonics: the quest for better materials and fabrication techniques. *Optica* **4** 814 (2017).
- [79] L. Cao *et al.*, Tuning the Color of Silicon Nanostructures. *Nano Letters* **10** 2649-2654 (2010).
- [80] A. I. Kuznetsov *et al.*, Optically resonant dielectric nanostructures. *Science* **354** aag2472 (2016).
- [81] T. Liu *et al.*, Multipole and multimode engineering in Mie resonance-based metastructures. *Nanophotonics* **9** 1115-1137 (2020).
- [82] C. Sönnichsen *et al.*, Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Physical Review Letters* **88** 077402 (2002).
- [83] L. Novotny et N. van Hulst, Antennas for light. *Nature Photonics* **5** 83-90 (2011).
- [84] P. Biagioni, J.-S. Huang, et B. Hecht, Nanoantennas for visible and infrared radiation. *Reports on Progress in Physics* **75** 024402 (2012).
- [85] H. Abudayyeh *et al.*, Single photon sources with near unity collection efficiencies by deterministic placement of quantum dots in nanoantennas. *APL Photonics* **6** 036109 (2021).
- [86] A. E. Krasnok *et al.*, Optical nanoantennas. *Physics-Uspekhi* **56** 27 (2013).
- [87] D. Gérard *et al.*, Strong electromagnetic confinement near dielectric microspheres to enhance single-molecule fluorescence. *Optics Express* **16** 15297 (2008).
- [88] S. K. Patel et C. Argyropoulos, Plasmonic nanoantennas: enhancing light-matter interactions at the nanoscale. *EPJ Applied Metamaterials* **2** 4 (2015).

-
- [89] N. Chauvet *et al.*, Hybrid KTP–plasmonic nanostructures for enhanced nonlinear optics at the nanoscale. *ACS photonics* **7** 665-672 (2020).
- [90] A. Kinkhabwala *et al.*, Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics* **3** 654-657 (2009).
- [91] V. Rutckaia *et al.*, Quantum Dot Emission Driven by Mie Resonances in Silicon Nanostructures. *Nano Letters* **17** 6886-6892 (2017).
- [92] A. E. Krasnok *et al.*, All-dielectric optical nanoantennas. **20** 6 (2012).
- [93] G. Nogues *et al.*, Fabrication and tuning of plasmonic optical nanoantennas around droplet epitaxy quantum dots by cathodoluminescence. *Applied Physics Letters* **102** 231112 (2013).
- [94] S. Schietinger *et al.*, Plasmon-Enhanced Single Photon Emission from a Nanoassembled Metal–Diamond Hybrid Structure at Room Temperature. *Nano Letters* **9** 1694-1698 (2009).
- [95] S. Bidault *et al.*, Picosecond Lifetimes with High Quantum Yields from Single-Photon-Emitting Colloidal Nanostructures at Room Temperature. *ACS Nano* **10** 4806-4815 (2016).
- [96] M. Geiselmann *et al.*, Deterministic Optical-Near-Field-Assisted Positioning of Nitrogen-Vacancy Centers. *Nano Letters* **14** 1520-1525 (2014).
- [97] S. Kumar, A. Huck, et U. L. Andersen, Efficient Coupling of a Single Diamond Color Center to Propagating Plasmonic Gap Modes. *Nano Letters* **13** 1221-1225 (2013).
- [98] M. G. Harats, N. Livneh, et R. Rapaport, Design, fabrication and characterization of a hybrid metal-dielectric nanoantenna with a single nanocrystal for directional single photon emission. *Optical Materials Express* **7** 834 (2017).
- [99] M. Peter *et al.*, Directional Emission from Dielectric Leaky-Wave Nanoantennas. *Nano Letters* **17** 4178-4183 (2017).
- [100] N. Livneh *et al.*, Efficient Collection of Light from Colloidal Quantum Dots with a Hybrid Metal–Dielectric Nanoantenna. *ACS Photonics* **2** 1669-1674 (2015).
- [101] D. Gérard et S. K. Gray, Aluminium plasmonics. *Journal of Physics D: Applied Physics* **48** 184001 (2015).
- [102] J. Martin *et al.*, High-Resolution Imaging and Spectroscopy of Multipolar Plasmonic Resonances in Aluminum Nanoantennas. *Nano Letters* **14** 5517-5523 (2014).
- [103] H. M. Doleman *et al.*, Observation of Cooperative Purcell Enhancements in Antenna–Cavity Hybrids. *ACS Nano* **14** 12027-12036 (2020).
- [104] E. Bermúdez-Ureña *et al.*, Coupling of individual quantum emitters to channel plasmons. *Nature Communications* **6** 7883 (2015).
- [105] A. R. Dhawan *et al.*, Extreme multiexciton emission from deterministically assembled single-emitter subwavelength plasmonic patch antennas. *Light: Science & Applications* **9** 33 (2020).
- [106] Á. Gali, Ab initio theory of the nitrogen-vacancy center in diamond. *Nanophotonics* **8** 1907-1943 (2019).
- [107] L. Rondin, Réalisation d'un magnétomètre à centre coloré NV du diamant. Thèse de doctorat (École normale supérieure de Cachan) (2012).
- [108] L. Basso *et al.*, Nanodiamonds: Synthesis and Application in Sensing, Catalysis, and the Possible Connection with Some Processes Occurring in Space. *Applied Sciences* **10** 4094 (2020).

-
- [109] O. A. Shenderova *et al.*, Review Article: Synthesis, properties, and applications of fluorescent diamond particles. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **37** 030802 (2019).
- [110] P. Anger, P. Bharadwaj, et L. Novotny, Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Physical Review Letters* **96** 113002 (2006).
- [111] C. Belacel *et al.*, Controlling Spontaneous Emission with Plasmonic Optical Patch Antennas. *Nano Letters* **13** 1516-1521 (2013).
- [112] M. Caldarola *et al.*, Non-plasmonic nanoantennas for surface enhanced spectroscopies with ultra-low heat conversion. *Nature Communications* **6** 1-8 (2015).
- [113] T. B. Hoang *et al.*, Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas. *Nature Communications* **6** 7788 (2015).
- [114] P. R. Wiecha *et al.*, Enhancement of electric and magnetic dipole transition of rare-earth-doped thin films tailored by high-index dielectric nanostructures. *Applied Optics* **58** 1682 (2019).
- [115] M. Sanz-Paz *et al.*, Enhancing Magnetic Light Emission with All-Dielectric Optical Nanoantennas. *Nano Letters* **18** 3481-3487 (2018).
- [116] B. Rolly *et al.*, Promoting magnetic dipolar transition in trivalent lanthanide ions with lossless Mie resonances. *Physical Review B* **85** 6 (2012).
- [117] S. M. Hein et H. Giessen, Tailoring Magnetic Dipole Emission with Plasmonic Split-Ring Resonators. *Physical Review Letters* **111** 026803 (2013).
- [118] T. H. Au *et al.*, High Directional Radiation of Single Photon Emission in a Dielectric Antenna. *ACS Photonics* **6** 3024-3031 (2019).
- [119] R. Regmi *et al.*, All-Dielectric Silicon Nanogap Antennas To Enhance the Fluorescence of Single Molecules. *Nano Letters* **16** 5143-5151 (2016).
- [120] D. Bouchet *et al.*, Enhancement and Inhibition of Spontaneous Photon Emission by Resonant Silicon Nanoantennas. *Physical Review Applied* **6** 064016 (2016).
- [121] Z. Dong *et al.*, Silicon Nanoantenna Mix Arrays for a Trifecta of Quantum Emitter Enhancements. *Nano Letters* **21** 4853-4860 (2021).
- [122] I. Staude *et al.*, Shaping Photoluminescence Spectra with Magnetoelectric Resonances in All-Dielectric Nanoparticles. *ACS Photonics* **2** 172-177 (2015).
- [123] L. Sortino *et al.*, Bright single photon emitters with enhanced quantum efficiency in a two-dimensional semiconductor coupled with dielectric nano-antennas. *Nature Communications* **12** 6063 (2021).
- [124] S. Komrakova *et al.*, CMOS compatible nanoantenna-nanodiamond integration. in *Journal of Physics: Conference Series* 2019 **1410** 6.
- [125] D. Ge *et al.*, Hybrid plasmonic nano-emitters with controlled single quantum emitter positioning on the local excitation field. *Nature Communications* **11** 3414 (2020).
- [126] A. Huck *et al.*, Controlled Coupling of a Single Nitrogen-Vacancy Center to a Silver Nanowire. *Physical Review Letters* **106** 096801 (2011).
- [127] PicoQuant, Time-Correlated Single Photon Counting. Technical Note.
- [128] C. Laube *et al.*, Controlling the fluorescence properties of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds. *Nanoscale* **11** 1770-1783 (2019).
- [129] C. Girard, Near fields in nanostructures. *Reports on Progress in Physics* **68** 1883-1933 (2005).
- [130] O. J. F. Martin, C. Girard, et A. Dereux, Generalized Field Propagator for Electromagnetic Scattering and Light Confinement. *Physical Review Letters* **74** 526-529 (1995).

-
- [131] O. J. F. Martin et N. B. Piller, Electromagnetic scattering in polarizable backgrounds. *Physical Review E* **58** 3909-3915 (1998).
- [132] D. Barchiesi *et al.*, Computing the optical near-field distributions around complex subwavelength surface structures: A comparative study of different methods. *Physical Review E* **54** 4285-4292 (1996).
- [133] C. Girard *et al.*, Optical magnetic near-field intensities around nanometer-scale surface structures. *Physical Review B* **55** 16487-16497 (1997).
- [134] P. R. Wiecha *et al.*, Design of plasmonic directional antennas via evolutionary optimization. *Optics Express* **27** 29069 (2019).
- [135] P. R. Wiecha *et al.*, Decay Rate of Magnetic Dipoles near Non-magnetic Nanostructures. *Physical Review B* **97** 085411 (2018).
- [136] C. Majorel, Optique sub-longueur d'onde de structures semi-conductrices hyperdopées. (Université Toulouse 3 Paul Sabatier) (2021).
- [137] R. Marty, Réponse optique de nanostructures plasmoniques complexes. Thèse de doctorat (Université Toulouse 3 Paul Sabatier) (2011).
- [138] P. R. Wiecha, pyGDM—A python toolkit for full-field electro-dynamical simulations and evolutionary optimization of nanostructures. *arXiv preprint arXiv:1802.04071* (2018).
- [139] P. Wiecha *et al.*, « "pyGDM" » - new functionalities and major improvements to the python toolkit for nano-optics full-field simulations. *Computer Physics Communications* **270** 30.
- [140] A. Garg, The two cultures: SI and Gaussian units in electromagnetism. *European Journal of Physics* **39** 045205 (2018).
- [141] C. Girard *et al.*, Shaping and manipulation of light fields with bottom-up plasmonic structures. *New Journal of Physics* **10** 105016 (2008).
- [142] P. R. Wiecha, Linear and Nonlinear Optical Properties of High Refractive Index Dielectric Nanostructures. Thèse de doctorat (Université Toulouse 3 Paul Sabatier) (2016).
- [143] M. Paulus, P. Gay-Balmaz, et O. J. F. Martin, Accurate and efficient computation of the Green's tensor for stratified media. *Physical Review E* **62** 5797-5807 (2000).
- [144] W. Cai et T. Yu, Fast Calculations of Dyadic Green's Functions for Electromagnetic Scattering in a Multilayered Medium. *Journal of Computational Physics* **165** 1-21 (2000).
- [145] Y. Lau, An easy method for converting equations between SI and Gaussian units. *American Journal of Physics* **56** 135-137 (1988).

Chapitre II : Propagation de photons uniques dans des nanofils de silicium

II.1	Propagation dans un guide d'onde optique	56
II.1.1	<i>Principe d'un guide d'onde optique</i>	56
II.1.2	<i>Exemple d'un guide d'onde diélectrique plan à saut d'indice.....</i>	57
II.1.3	<i>Intérêt & démonstrations d'un couplage entre des émetteurs de photons uniques et un guide d'onde.....</i>	60
II.2	Dispositif expérimental	61
II.2.1	<i>Montage expérimental</i>	61
II.2.2	<i>Fabrication et caractérisation des structures</i>	61
II.2.3	<i>Dépôt des nanodiamants & configurations étudiées.....</i>	63
II.3	Photodynamique des centres NV.....	65
II.4	Mesures hyperspectrales de la luminescence transmise par les nanofils ...	66
II.4.1	<i>Photoluminescence transmise après propagation dans les nanofils.....</i>	66
II.4.2	<i>Modélisation de la propagation dans le système couplé.....</i>	68
II.5	Analyse des modes de propagation	69
II.5.1	<i>Formalisme de Green</i>	69
II.5.2	<i>Modes guidés supportés par les nanofils.....</i>	71
II.5.3	<i>Efficacité de transmission & longueur de propagation</i>	72
II.6	Efficacité du couplage.....	73
II.6.1	<i>Estimation expérimentale du facteur de couplage total</i>	73
II.6.1.1	<i>Par analyse du taux de désexcitation des émetteurs.....</i>	73
II.6.1.2	<i>Par analyse des images de photoluminescence champ large</i>	77
II.6.2	<i>Facteur de couplage pour des modes spécifiques.....</i>	78
II.6.3	<i>Population des modes en fonction de l'orientation & la position des émetteurs..</i>	80
II.6.3.1	<i>Principe des simulations 3D</i>	80
II.6.3.2	<i>Influence de l'orientation des dipôles.....</i>	81
II.6.3.3	<i>Influence de la position des émetteurs</i>	82
II.7	Conclusion du Chapitre II.....	84

II.8	Références du Chapitre II.....	86
-------------	---------------------------------------	-----------

Dans le contexte des recherches en photonique intégrée, de nombreux travaux se sont intéressés à la miniaturisation d'expériences pouvant conduire à des développements dans les technologies quantiques (par exemple pour la communication quantique) [1], [2]. Les dispositifs réalisés en photonique intégrée (notamment sur silicium) sont pour l'instant typiquement de tailles micrométriques, et cette technologie s'intéresse depuis peu au développement de dispositifs nanométriques, dans l'objectif de diminuer encore davantage la taille des composants [3], [4].

Le couplage entre un guide d'onde et un émetteur de photons uniques à l'échelle micrométrique est un champ de recherche particulièrement actif. Nous proposons dans ce chapitre d'explorer la descente en taille de ces systèmes en étudiant le couplage entre des fils de silicium de section nanométrique se comportant comme des guides d'ondes diélectriques, et des centres NV contenus dans des nanodiamants. Les mécanismes de couplage et de propagation des photons uniques dans ces nanostructures sont analysés expérimentalement et théoriquement.

Après un bref rappel théorique sur la propagation guidée de la lumière, nous présentons un état de l'art non-exhaustif des couplages expérimentaux entre émetteurs de photons uniques et guides d'ondes plasmoniques, diélectriques ou hybrides, ainsi que l'intérêt de tels systèmes. Le dispositif expérimental permettant d'étudier l'interaction entre des centres NV et des nanofils de silicium est ensuite décrit. Nous étudions la propagation des photons uniques dans ces systèmes en analysant spectralement le signal transmis par les nanofils, en identifiant les différents modes guidés supportés par les nanofils en fonction de la largeur de ceux-ci et en évaluant l'efficacité de couplage des photons avec des modes spécifiques en fonction de la configuration expérimentale émetteur/nanofil (longueur d'onde d'émission, orientation du dipôle de transition de l'émetteur, position relative de l'émetteur).

II.1 Propagation dans un guide d'onde optique

II.1.1 Principe d'un guide d'onde optique

Un guide d'onde optique désigne une structure guidant une onde électromagnétique entre ses deux extrémités (une entrée et une sortie), généralement fabriquée à partir de matériaux diélectriques. Le guide d'onde optique le plus connu est la fibre optique, largement développée au début des années 1980 et utilisée pour transmettre de l'information grâce à des ondes lumineuses (remplaçant les signaux électriques). Un guide d'onde photonique assure la propagation de l'onde par réflexion multiple de celle-ci à l'intérieur de la structure où elle est confinée jusqu'au point de sortie.

Un guide d'onde diélectrique est composé d'un matériau d'indice de réfraction n_1 constituant la zone guidante (aussi appelée cœur), entouré d'un ou deux matériaux d'indices $n_2, n_3 < n_1$. Selon la structure, on parle de fibre optique (cylindrique) ou de guide ruban (rectangulaire) lorsqu'un seul milieu d'indice n_2 entoure la zone guidante, et de guide plan

lorsque deux matériaux se trouvent de part et d'autre du cœur. Le guide peut être symétrique ($n_2 = n_3$) ou asymétrique ($n_2 \neq n_3$).

Dans le cas d'un guide d'onde diélectrique plan, la lumière se propage dans le guide d'indice n_1 en condition de réflexion interne totale. Les modes de propagation sont classifiés en deux catégories : les modes TE (transverse électrique) lorsque le champ électrique est parallèle aux interfaces, et les modes TM (transverse magnétique) lorsque le champ magnétique est parallèle aux interfaces. Le guide plan est multimode lorsque plusieurs modes TE et TM se propagent.

II.1.2 Exemple d'un guide d'onde diélectrique plan à saut d'indice

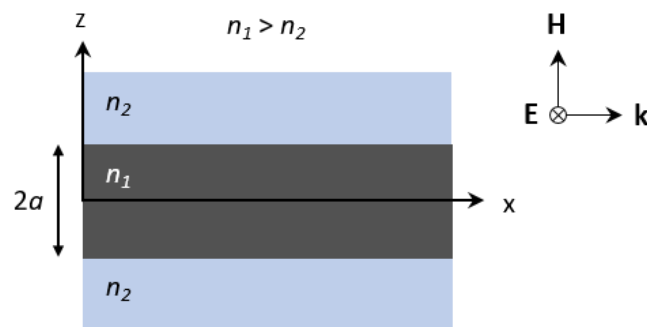


Figure II.1 : Représentation schématique simplifiée d'un guide d'onde plan diélectrique d'épaisseur $2a$ composé d'une zone guidante (le cœur) d'indice n_1 , entourée de deux gaines d'indice $n_2 < n_1$. La lumière (polarisée TE) se propage selon x et est piégée entre les deux diélectriques par réflexion totale sur les parois internes.

Prenons l'exemple d'un guide d'onde plan diélectrique à saut d'indice et d'épaisseur $2a$, composé d'un milieu d'indice de réfraction n_1 et entouré de part et d'autre par un milieu d'indice n_2 tel que $n_1 > n_2$. Cette situation est représentée sur la Figure II.1. Les milieux sont non magnétiques, $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0 = 1$. Le guide est invariant par translation selon y et supposé infini. Les ondes se propagent dans le guide dans la direction x . Nous nous focalisons ici sur le mode TE ($E_x = 0$) dont les différentes composantes E_y , B_x et B_z sont indépendantes de y , mais la démarche est similaire pour les modes du groupe TM (B_y , E_x et E_z). Cette partie est rédigée en unités SI et adaptée des références [5]–[9].

Supposons que le champ électrique (dont la dépendance en x a été isolée) dans le guide est de la forme :

$$\mathbf{E}(y, z, t) = E(z)\mathbf{u}_y e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (\text{II.1})$$

avec k_x une constante qui ne dépend pas de x . L'expression du champ peut être remplacée dans l'équation de Helmholtz, selon :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \left(n^2 \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 \right) \right] E(z) = 0 \quad (\text{II.2})$$

On s'intéresse aux modes se propageant dans la structure (en $-a \leq z \leq a$) et on cherche les solutions des ondes qui effectuent des réflexions totales dans le milieu 1 mais ne se propagent pas dans le milieu 2, soit telles que $n_1^2 \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 > 0$ et $n_2^2 \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 < 0$.

Les équations de Helmholtz vérifient dans les milieux 1 et 2 :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \left(n_1^2 \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 \right) \right] E_1(z) = 0 \quad (II.3a)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \left(n_2^2 \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 \right) \right] E_2(z) = 0 \quad (II.3b)$$

On introduit les vecteurs d'onde $k_1^2 = n_1^2 \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2$ et $k_2^2 = k_x^2 - n_2^2 \frac{\omega^2}{c^2}$.

Les équations de Maxwell ($\text{rot } \mathbf{E} = i\omega \mathbf{B}$, avec les champs complexes \mathbf{E} et \mathbf{B} de la forme $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$) indiquent que dans chaque milieu, le champ magnétique s'exprime comme :

$$\mathbf{H} = \frac{1}{i\omega\mu_{1,2}} \nabla \wedge \mathbf{E} = \frac{1}{i\omega\mu_{1,2}} \left[-ik_x \mathbf{u}_z + \mathbf{u}_x \frac{\partial}{\partial z} \right] E(z) e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (II.4)$$

Les conditions de continuité des composantes normales des champs magnétiques et tangentiels des champs électriques en $z = \pm a$ (à l'interface entre les deux milieux) permettent de déterminer k_1 et k_2 .

Le problème étant symétrique par rapport au plan xy , deux types de solutions (paires et impaires) existent. Les solutions paires répondent à $E(z) = E(-z)$ et les solutions impaires à $E(-z) = -E(z)$.

En résolvant les équations (II.3a), (II.3b) et (II.4) on obtient les solutions générales :

$$E_{1y}(z) = E_1 \begin{cases} \sin(k_1 z) \\ \cos(k_1 z) \end{cases} \quad (II.5a)$$

$$H_{1x}(z) = \frac{k_1}{i\omega\mu_1} E_1 \begin{cases} \cos(k_1 z) \\ -\sin(k_1 z) \end{cases} \quad (II.5b)$$

dans le milieu 1, et dans le milieu 2 :

$$E_{2y}(z) = E_2 e^{-k_2 |z|} \quad (II.6a)$$

$$H_{2x}(z) = -\text{signe}(z) \frac{k_2}{i\omega\mu_2} E_2 e^{-k_2 |z|} \quad (II.6b)$$

En tenant compte des conditions de continuité des solutions impaires, en $z = \pm a$:

$$E_1 \sin(k_1 a) = E_2 e^{-k_2 a} \quad (\text{II.7a})$$

$$\frac{k_1}{\mu_1} E_1 \cos(k_1 a) = -\frac{k_2}{\mu_2} E_2 e^{-k_2 a} \quad (\text{II.7b})$$

En divisant l'équation (II.7b) par l'équation (II.7a) on obtient :

$$\cot(k_1 a) = -\frac{k_2}{k_1} \quad (\text{II.8})$$

De manière similaire, pour les solutions paires on trouve :

$$\tan(k_1 a) = \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{II.9})$$

Pour simplifier la notation, on introduit les grandeurs normalisées sans unités u et v telles que $u = k_1 a$ et $v = k_2 a$. Alors u et v vérifient les relations suivantes :

$$v_{\text{impair}} = -u \cot u \quad (\text{II.10a})$$

$$v_{\text{pair}} = u \tan u \quad (\text{II.10b})$$

$$u^2 + v^2 = R^2 \quad (\text{II.10c})$$

Où l'équation (II.10c) définit un cercle, avec R la fréquence réduite telle que $R^2 = a^2 \frac{\omega^2}{c^2} (n_1^2 - n_2^2)$ [10].

Le système admet des solutions quand $v_{\text{impair,pair}} = \sqrt{R^2 - u^2}$. La résolution est graphique et les solutions sont données par l'intersection du cercle de rayon R avec les courbes associées aux équations v_{impair} et v_{pair} .

Les modes d'ordre $m+1$ (qu'ils soient TE ou TM) ne sont plus guidés lorsque $\lambda > \lambda_m$ avec λ_m la longueur d'onde de coupure. Son expression est déterminée à partir de la relation :

$$R_m = m \frac{\pi}{2} = a \frac{\omega_m \sqrt{n_1^2 - n_2^2}}{c} \quad (\text{II.11})$$

Ainsi :

$$\lambda_m = \frac{4a \sqrt{n_1^2 - n_2^2}}{m} \quad (\text{II.12})$$

L'indice effectif d'un mode n_{eff} correspond à l'indice de réfraction « vu » par le mode se propageant dans le milieu guidant. Il est défini comme $n_{\text{eff}} = k_x/k_0$, avec k_x et k_0 les constantes de propagation dans le guide et dans le vide respectivement. Les modes sont guidés lorsque l'indice effectif satisfait l'inégalité $n_2 < n_{\text{eff}} < n_1$ [10].

Pour chaque dimension d'un guide d'onde diélectrique, **il existe une longueur d'onde de coupure effective λ_c^{eff} au-delà de laquelle les photons ne sont plus transmis par le guide, soit lorsque $n_{\text{eff}} = n_2$** . On parle de longueur d'onde effective car le mode guidé existe toujours, mais la lumière fuit dans le substrat (c'est un mode à fuite).

Le cas du guide d'onde plan diélectrique est un exemple très simple mais permet d'introduire la notion de mode guidé, d'indice effectif ainsi que de longueur de coupure qui nous seront utiles par la suite.

- Différences avec un guide d'onde diélectrique à bords métalliques

Les conditions aux limites à l'interface entre les milieux d'indices n_1 et n_2 sont différentes selon que le guide est tout diélectrique ou que le milieu de propagation est diélectrique avec des parois métalliques. Dans le cas d'un guide diélectrique, les champs ne sont pas complètement confinés dans le guide. Nous avons effectivement considéré ici que les composantes tangentielles des champs (selon y et z) sont continues en $z = \pm a$. A l'inverse, les champs s'annulent sur la surface de réflexion entre un diélectrique et un métal. Pour cette raison, dans un guide métallique les champs sont confinés dans le cœur du guide, et les pertes sont dues aux pertes par absorption au niveau des parois. Les pertes dans un guide diélectrique sont, elles, dues principalement à des phénomènes de réfraction aux interfaces entre les deux milieux.

Ces différences de conditions aux limites dans les deux situations doivent être prises en compte pour résoudre l'équation de Helmholtz et déduire les modes de propagation dans les deux types de guides.

II.1.3 Intérêt & démonstrations d'un couplage entre des émetteurs de photons uniques et un guide d'onde

Le contrôle de la propagation de photons uniques à l'échelle sub-longueur d'onde est un enjeu majeur dans le domaine des technologies quantiques. Des améliorations sont encore nécessaires afin d'intégrer des sources de photons uniques contrôlées dans des dispositifs nanométriques fonctionnels.

L'interaction entre des émetteurs quantiques et des nanostructures plasmoniques sub-longueur d'onde unidimensionnelles est étudiée depuis plusieurs années. Des travaux ont mis en évidence une modification de la photodynamique des émetteurs (effet Purcell) et la propagation de plasmons avec de tels systèmes [11]–[17].

Comme expliqué dans le Chapitre I, les pertes par absorption dans les nanostructures plasmoniques ne sont pas négligeables, et cette absorption intrinsèque dans le métal peut être problématique pour les applications impliquant un faible flux de lumière. Pour pallier cette limitation, des guides d'ondes hybrides à partir de matériaux plasmoniques et diélectriques ont été proposés et étudiés [18]–[22]. De tels guides d'onde ont pour intérêt de

combiner un fort confinement du champ (avantage de la structure plasmonique) et des pertes réduites (avantage de la structure diélectrique).

Récemment, des couplages émetteur-guide impliquant des guides d'ondes nanométriques entièrement composés de matériaux diélectriques à haut indice de réfraction (pour confiner fortement le champ) ont vu le jour [23]–[25]. Au-delà des pertes moindres, ces nanostructures présentent également l'avantage d'être compatibles avec les technologies de fabrication CMOS. Ce domaine spécifique de recherche est encore peu mature. **Nous proposons ici une étude spectrale et modale de la propagation de photons uniques émis par des centres NV contenus dans des nanodiamants *via* des nanofils de silicium.**

II.2 Dispositif expérimental

II.2.1 Montage expérimental

Nous nous sommes servis du montage expérimental décrit dans la section §I.3.3 du Chapitre I (cf. Figure I.16) pour étudier l'interaction entre les nanodiamants et les nanofils de silicium. Un laser à $\lambda_L = 532$ nm polarisé perpendiculairement¹ à l'axe long des nanofils a été focalisé avec un grossissement x100 sur la surface de l'échantillon. Un filtre passe-haut à 600 nm a été utilisé pour filtrer le signal de luminescence des centres NV dans un état de charge négatif par rapport à ceux avec un état de charge neutre.

Lors de l'enregistrement des fonctions d'autocorrélation $g^2(\tau)$ et des mesures de durée de vie en sortie des nanofils, le spot d'excitation laser a été déplacé manuellement sur le nanodiamant en entrée du nanofil, et l'extrémité du nanofil a été alignée avec l'axe optique pour collecter le signal diffusé à cet endroit. Ces mesures seront abordées dans la section §II.6.1.

II.2.2 Fabrication et caractérisation des structures

Un substrat SOS (silicium sur silice) transparent a été élaboré au Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA-Leti) par Frank Fournel et Vincent Larrey à partir d'un substrat SOI (silicium sur isolant) commercial et d'un substrat de silice fondue, permettant d'obtenir au final une épaisseur de silicium de 90 nm sur le substrat de silice. Les nanofils de silicium ont été fabriqués au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des systèmes (LAAS) en collaboration avec Nicolas Mallet, Guilhem Larrieu et Aurélie Lecestre en nano-structurant ce substrat SOS par lithographie électronique (EBL) et gravure ionique réactive (RIE) [26], [27]. Les étapes de fabrication sont représentées schématiquement sur la Figure II.2 et décrites ci-après :

¹ La polarisation du laser a été choisie de manière à éviter la propagation du signal dans les nanofils.

② Une résine électrosensible négative de HSQ (*hydrogen silsesquioxane*) a été enduite avec une épaisseur de 60 nm sur la surface du substrat SOS.

③ Un faisceau d'électrons convergent a ensuite été balayé point par point sur la surface pour insoler la résine selon le motif défini sur le masque (ici, un nanofil).

④ La résine non insolée a été éliminée lors du développement avec du TMAH (*tetramethylammonium hydroxide*).

⑤ La gravure plasma anisotrope à base de Cl_2 a enlevé l'épaisseur de silicium supérieure non recouverte de résine HSQ.

⑥ Les résidus de résine HSQ au-dessus des nano-structures de silicium ont été nettoyés, mais pas dans leur totalité. En effet, comme représenté sur la Figure II.2⑥, une épaisseur de HSQ estimée à ≈ 20 nm est présente sur les nanofils à la fin du procédé, car le nettoyage de cette épaisseur résiduelle serait susceptible de détériorer les structures silicium. Sa présence cependant impacte peu les propriétés optiques des nanofils. Aucune des simulations présentées dans cette thèse ne tiendra compte de l'épaisseur de HSQ au-dessus des structures.

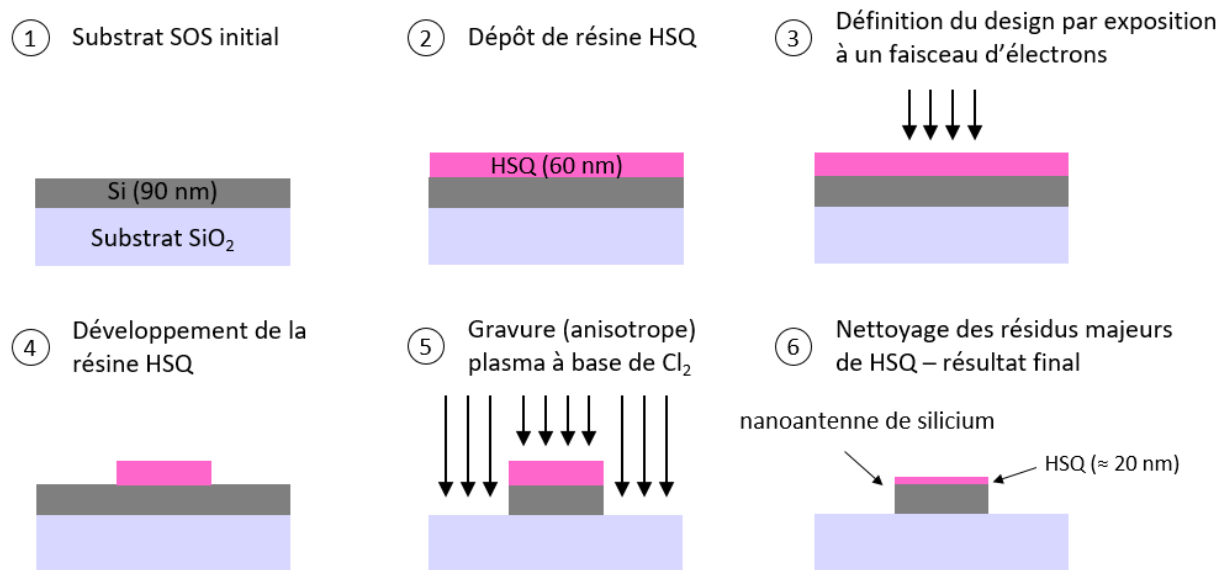


Figure II.2 : Représentation schématique simplifiée des différentes étapes de lithographie par faisceau d'électrons (EBL) et gravure anisotrope réalisées au LAAS pour la nano-structuration des échantillons. La description des différentes étapes est détaillée dans le texte.

Les nanofils ont ainsi été fabriqués avec une hauteur $H = 90$ nm, une longueur L comprise entre 3 et 10 μm et une largeur W variable de 10 à 400 nm. Une image de microscopie en champ clair d'une matrice de ces nanofils est donnée sur la Figure II.3(a), et une image en champ sombre de quelques nanofils de largeur croissante (de 60 à 280 nm) est présentée sur la Figure II.3(b). La couleur des nanofils sur ces deux images est due aux résonances de Mie et dépend de la section des nanofils, comme décrit dans le Chapitre I. Sur la Figure II.3(b), les nanofils les plus fins apparaissent bleus tandis que leur couleur évolue vers le vert puis le jaune

à mesure que leur largeur augmente. L'augmentation de la largeur des nanofils induit un décalage vers le rouge de la position des résonances, ainsi que l'apparition de résonances d'ordres supérieurs (cf. Chapitre I).

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) de la Figure II.3(c-e) montrent des exemples de nanofils avec une largeur de 75, 200 et 400 nm respectivement de haut en bas et attestent que les bords sont droits et les contours bien définis.

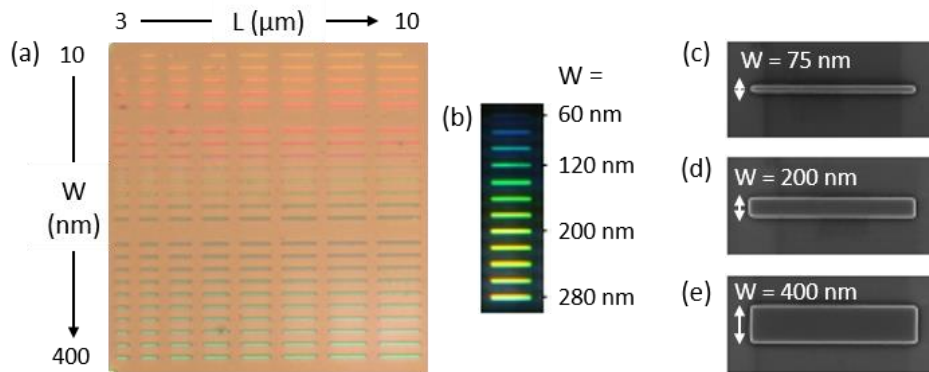


Figure II.3 : (a) Image en champ clair de la matrice de nanofils de silicium de hauteur fixe $H = 90$ nm, de longueur L et de largeur W . (b) Image de microscopie en champ sombre de nanofils de silicium de largeur croissante, $60 < W < 280$ nm. (c-e) Images MEB de nanofils de 75, 200 et 400 nm de large.

Dans l'ensemble de ce chapitre nous nous limiterons à l'étude expérimentale des nanofils de longueur $L = 7 \mu\text{m}$.

II.2.3 Dépôt des nanodiamants & configurations étudiées

Les nanodiamants ont été dispersés aléatoirement à la surface du substrat nano-structuré par enduction centrifuge d'une goutte de solution de nanodiamants diluée dans de l'eau déionisée. La Figure II.4(a) montre un spectre d'émission enregistré à température ambiante sur un nanodiamant isolé, en dehors des nanofils.

Nous avons sélectionné les configurations nanodiamants-nanofils pour lesquelles un unique nanodiamant luminescent était positionné à une extrémité du nanofil (Figure II.4(b)). Nous avons enregistré la fonction d'autocorrélation en intensité (cf. Chapitre I) associée aux centres NV contenus dans ces nanodiamants, comme illustré sur la Figure II.4(c).

La courbe de $g^2(\tau)$ de gauche montre la fonction d'autocorrélation enregistrée sur le nanodiamant positionné à l'extrémité gauche du nanofil (en bleu). Au retard nul $0,66 < g^2(0) < 0,75$. Ces limites hautes et basses sont indiquées par les traits pointillés gris. Les points expérimentaux sont représentés en noir, et la courbe continue rouge correspond à leur ajustement par une fonction associée à un système à deux niveaux (cf. Chapitre I). La valeur de $g^2(0)$ et l'ajustement des données de $g^2(\tau)$ indiquent que le nanodiamant contient 3 centres NV.

La fonction d'autocorrélation en sortie du nanofil (à l'opposé du nanodiamant) est représentée sur la Figure II.4(c) de droite (en orange). Sa valeur minimum, $g^2(0)$, est similaire au cas précédent, ce qui révèle que le nombre de photons transmis simultanément dans le nanofil est inchangé. **La statistique d'émission des centres NV est conservée entre l'entrée et la sortie du nanofil. Les photons détectés à l'extrémité du nanofil proviennent effectivement du nanodiamant excité en entrée.**

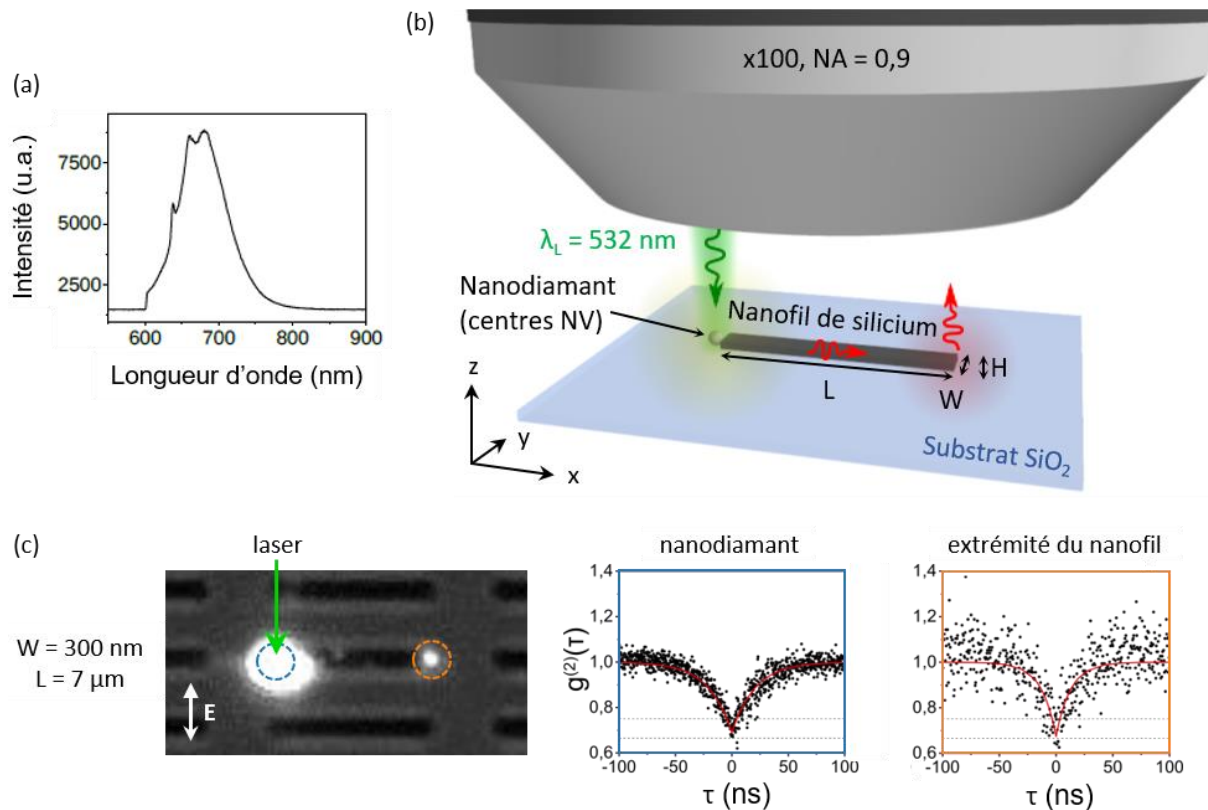


Figure II.4 : (a) Spectre d'émission d'un nanodiamant isolé. (b) Représentation schématique simplifiée du dispositif expérimental et du système nanodiamant-nanofil étudié. Un laser polarisé linéairement et émettant à $\lambda_L = 532 \text{ nm}$ excite un nanodiamant situé à une extrémité d'un nanofil de silicium de longueur L , de largeur W et de hauteur H sur un substrat de silice. Les photons se propagent dans le nanofil dans la direction x . (c) A gauche : image en champ large d'un nanofil de silicium de 300 nm de large. Un nanodiamant est situé à son extrémité gauche et adressé optiquement. A droite : courbes de $g^2(\tau)$ enregistrées en entrée (gauche) et en sortie (droite) du nanofil.

Pour la suite des mesures décrites dans ce chapitre, nous avons retenu parmi les nombreuses configurations possibles les paires nanodiamants-nanofils pour lesquelles le nanodiamant attaché à l'extrémité du nanofil contient entre 3 et 10 centres NV. Ces configurations nous permettent de simplifier notre étude en considérant un émetteur scalaire, afin d'exclure les effets liés à l'orientation spécifique des dipôles de transition associés aux centres NV [28], [29], puisque ce paramètre n'est pas contrôlé lors du dépôt aléatoire de nanodiamants sur la surface.

II.3 Photodynamique des centres NV

Des courbes de déclin de luminescence enregistrées sur des nanodiamants isolés (à gauche, en bleu) et sur des nanodiamants à l'extrémité de nanofils de silicium de 400 nm de large (à droite, en violet) sont données en exemples sur la Figure II.5(a). Le signal de luminescence a été intégré sur l'ensemble du spectre d'émission des centres NV (pour les longueurs d'ondes supérieures à 600 nm). Chaque duo de points/courbe représente une mesure sur un système nanodiamant-nanofil différent. Les points correspondent aux données expérimentales et les courbes continues à un ajustement par une fonction bi-exponentielle décroissante de la forme :

$$I(t) = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2} + C \quad (\text{II.13})$$

avec I_1 et I_2 des coefficients positifs traduisant l'intensité à $t = 0$ s, C une constante positive due au bruit et τ_1 , τ_2 deux temps caractéristiques. Le temps court τ_1 est attribué à des effets de surface (dus à la présence d'impuretés, à l'environnement local, à l'état de surface ou au transfert de charges entre les nanodiamants et le substrat...) tandis que le temps long τ_2 traduit la durée de vie des photons dans l'état excité du centre NV [30]–[33]. Il s'agit de la composante qui nous intéresse principalement dans notre étude de l'interaction entre les centres NV contenus dans les nanodiamants et les nanofils de silicium.

Des mesures similaires de déclin de luminescence ont été réalisées sur des nanofils de 60, 100 et 200 nm de large. Les rapports entre les temps τ_2 qui en ont été extraits et le temps $\tau_{2,ref}$ associé à des nanodiamants de référence sont tracés sur la Figure II.5(b) de gauche. Chaque point correspond à une moyenne de cinq mesures (et l'écart-type est symbolisé par une barre d'erreur verticale). **On constate que la durée de vie τ_2 des photons est divisée par un facteur 2 environ en présence des nanofils. Ces résultats constituent une preuve du couplage entre les centres NV contenus dans les nanodiamants et les nanofils (effet Purcell).**

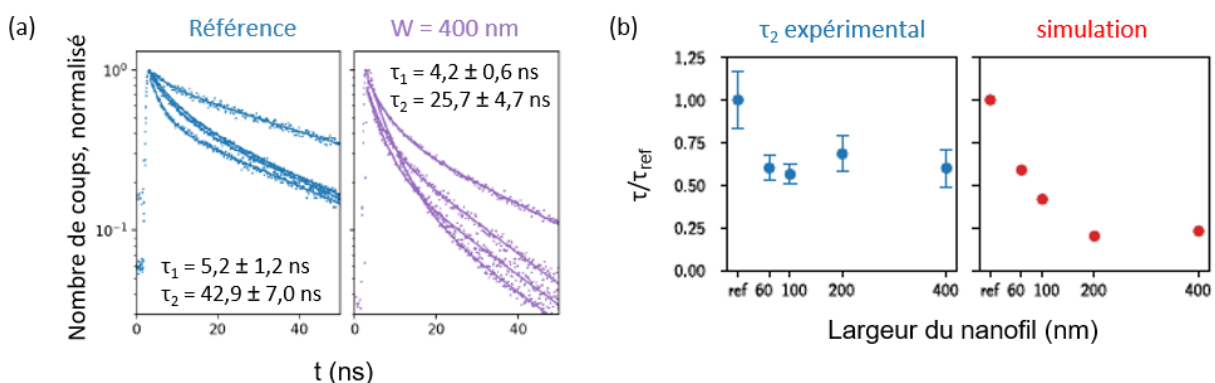


Figure II.5 : (a) Courbes de déclin de luminescence enregistrées sur des nanodiamants isolés (gauche) et sur plusieurs couples de nanodiamants à l'extrémité de nanofils de 400 nm de large (droite). Les points représentent les données expérimentales et les traits pleins les ajustements par une fonction décroissante bi-exponentielle. Les temps de vie caractéristiques moyens τ_1 et τ_2 issus de ces ajustements sont indiqués dans les deux cas respectivement. (b) Evolution du rapport entre la durée de vie dans l'état excité d'un nanodiamant en bout de nanofil et d'un nanodiamant isolé avec la largeur des nanofils, mesuré expérimentalement (gauche) ou calculé numériquement (droite).

Pour comparer ces résultats expérimentaux avec les prédictions théoriques, nous avons calculé numériquement le taux de désexcitation normalisé à 700 nm (le maximum d'émission du centre NV) dans le plan xy à une hauteur $z = 30$ nm et à une distance $x = 25$ nm de l'extrémité de nanofils de silicium de largeurs similaires (entre 60 et 400 nm) et de longueur $L = 1$ μm . Les simulations ont été réalisées par Aurélien Cuche avec le formalisme de Green décrit au Chapitre I. Les résultats moyennés sur les trois orientations orthogonales du dipôle électrique sont représentés sur la Figure II.5(b) de droite. Leur accord avec les données expérimentales est moins bon pour les nanofils de largeur élevée. La position imparfaite (car pas exactement centrée) des nanodiamants par rapport à l'extrémité des nanofils sur notre échantillon pourrait être à l'origine de ces différences. A noter également que les simulations sont effectuées ici à la seule longueur d'onde $\lambda_0 = 700$ nm tandis que les mesures expérimentales de durée de vie sont intégrées sur tout le spectre du centre NV (entre 600 et 800 nm).

II.4 Mesures hyperspectrales de la luminescence transmise par les nanofils

Nous avons établi que l'émission et la propagation de photons dans les nanofils de silicium se font dans un régime quantique ($g^2(0) < 1$), et que le couplage entre des nanofils et des centres NV à leur extrémité accélère le taux d'émission des photons (diminue leur durée de vie).

Nous nous intéressons maintenant aux conséquences du couplage (en régime de couplage faible) entre les nanofils et les centres NV sur le signal d'émission de ceux-ci en sortie des nanofils.

En intégrant la photoluminescence collectée à l'extrémité des nanofils sur l'ensemble du spectre d'émission des centres NV, nous avons observé que les nanofils de largeur variable guident toujours le signal de luminescence. Une partie des photons se couple toujours efficacement à l'un des modes supportés par les nanofils. Les centres NV étant des émetteurs large bande (émettant entre 600 et 800 nm), nous avons tiré parti de cette émission large bande des centres NV pour analyser la photoluminescence émise par les nanodiamants et transmise par les nanofils résolue spectralement. Les résultats sont décrits dans la section suivante.

II.4.1 Photoluminescence transmise après propagation dans les nanofils

La Figure II.6(a) montre des images de luminescence en champ large de systèmes nanodiamants-nanofils avec une largeur de nanofil de 200, 100 et 60 nm respectivement de haut en bas, enregistrées avec des filtres passe-bande de 10 nm de largeur spectrale centrés à 610, 650, 700, 750 et 800 nm de gauche à droite. Chaque image est normalisée par l'intensité maximale mesurée sur le nanodiamant en entrée du nanofil. L'intensité transmise à

l'extrémité opposée des nanofils sera quantifiée et discutée plus en détail dans une section suivante (§II.5.3).

Il apparaît que pour le nanofil le plus large ($W = 200$ nm), le signal est transmis jusqu'à l'extrémité opposée sur toutes les fenêtres spectrales considérées soit sur l'ensemble du spectre d'émission des centres NV (entre 600 et 800 nm, cf. Figure II.6(a)). Pour le nanofil de largeur intermédiaire ($W = 100$ nm), le signal transmis à l'extrémité opposée du nanofil est fortement atténué à la longueur d'onde $\lambda_0 = 800$ nm et n'est pas mesurable. Enfin, pour le nanofil le plus fin ($W = 60$ nm), la lumière n'est plus transmise au-delà de $\lambda_0 \geq 650$ nm. **Ce phénomène atteste de l'existence d'une longueur d'onde de coupure, dépendante de la largeur du nanofil de silicium, régissant la transmission des photons émis par les centres NV en entrée du nanofil** (cf. §II.1.2). L'origine de ce seuil de coupure sera discutée plus tard (section §II.5).

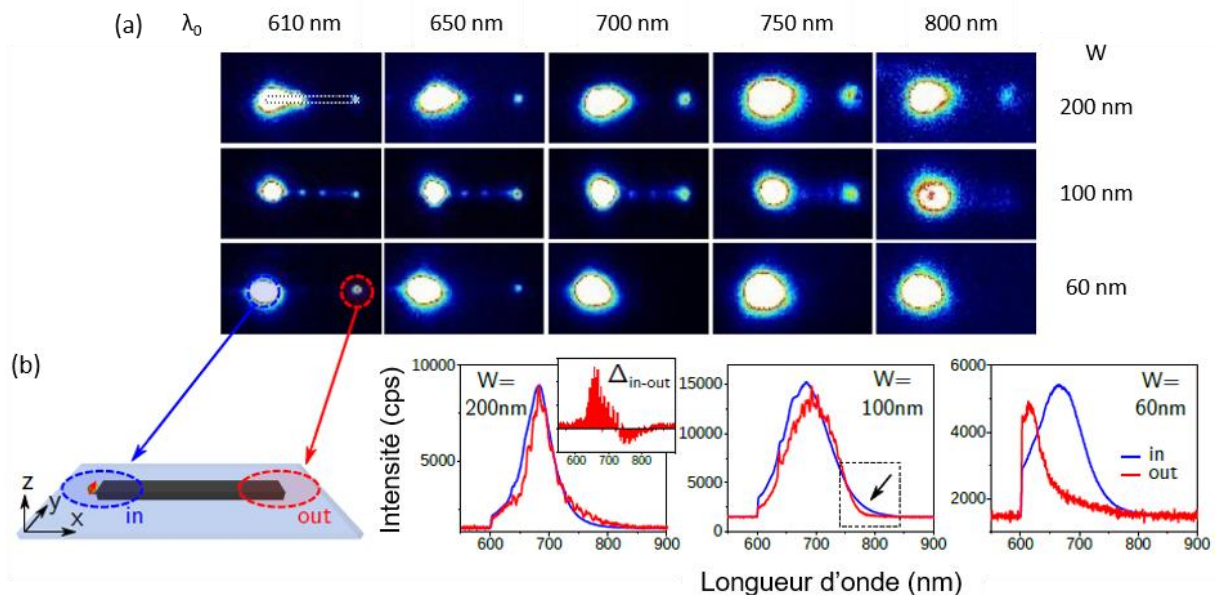


Figure II.6 : (a) Images de luminescence en champ large de nanofils de silicium de largeur décroissante (de haut en bas) à l'extrémité desquels sont présents des nanodiamants contenant des centres NV excités par un faisceau laser à $\lambda_L = 532$ nm. Chaque image de gauche à droite est enregistrée avec un filtre passe-bande centré sur une longueur d'onde comprise entre 610 et 800 nm, afin de sonder plusieurs portions du spectre d'émission des centres NV. (b) Représentation schématique des positions en entrée (in, en bleu) et en sortie (out, en rouge) d'un nanofil, et spectres d'émissions associés pour des nanofils de largeur décroissante (de gauche à droite). Les spectres en sortie de nanofil ont été multipliés par un facteur 4, 4 et 3 respectivement. Le graphique en insert à $W = 200$ nm représente la différence entre les spectres d'entrée et de sortie (normalisés). La zone en trait pointillé pour le cas $W = 100$ nm indique la fenêtre spectrale où est observée la coupure du signal transmis.

Ces effets sont corroborés par la modification des spectres d'émission des centres NV en entrée (« in », en bleu) et en sortie (« out », en rouge) des nanofils de 200, 100 et 60 nm de large représentés sur la Figure II.6(b). Pour une meilleure lisibilité, l'intensité des spectres enregistrés en sortie de nanofil est multipliée par un facteur 4, 4 et 3 respectivement de gauche à droite.

La différence entre le spectre enregistré sur le nanodiamant luminescent et à l'extrémité opposée du nanofil de largeur $W = 200$ nm est tracée en insert de la figure de II.6(b) de gauche. Les oscillations sur le spectre enregistré en sortie du nanofil traduisent le fait que le nanofil agit comme une cavité Fabry-Pérot. Ce point sera re-discuté plus tard, dans la section §II.6.3.1. Ces oscillations sont faibles à cause de la rugosité (les défauts) des bords des nanofils, dues au procédé de fabrication par RIE. Pour $W = 100$ nm, la zone délimitée par le trait noir pointillé indique la fenêtre spectrale (750-850 nm) sur laquelle on observe une diminution/disparition du signal transmis par le nanofil, comme mentionné précédemment à partir de l'observation des images de luminescence en champ large. De la même manière, les spectres associés au nanofil de largeur $W = 60$ nm montrent que l'intensité de luminescence transmise au-delà de 650 nm diminue fortement.

II.4.2 Modélisation de la propagation dans le système couplé

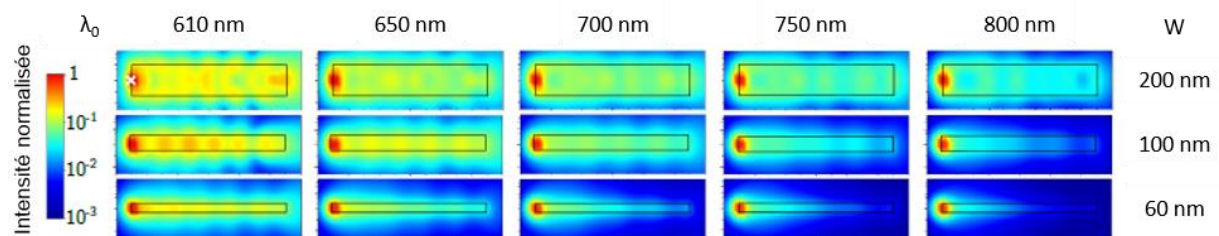


Figure II.7 : Cartographies de l'intensité (normalisée) du champ électrique dans le plan xy calculé 30 nm au-dessus de nanofils de silicium de dimensions $H = 90$ nm, $L = 1 \mu\text{m}$ et $W = 200, 100, 60$ nm, à une longueur d'onde variable pour chaque colonne. La position du dipôle électrique modélisant le centre NV est indiquée par la croix blanche sur la première image. Chaque image correspond à la somme incohérente de l'intensité du champ calculée pour les trois orientations du dipôle.

Nous avons simulé numériquement l'intensité du champ électrique dans le plan xy à une hauteur de 30 nm au-dessus de nanofils de silicium de dimensions $H = 90$ nm, $L = 1 \mu\text{m}$ et $W = 60, 100, 200$ nm sur un substrat de silice d'indice de réfraction $n_{sub} = 1,5$. Ces simulations ont également été réalisées par Aurélien Cuche. Le centre NV a été modélisé dans ces simulations par un dipôle électrique positionné 25 nm à gauche de l'extrémité du nanofil, à mi-hauteur et centré par rapport à celui-ci, émettant à une longueur d'onde comprise entre 610 et 800 nm. Les cartographies du champ électrique sont représentées sur la Figure II.7. Chaque image correspond à la somme incohérente de l'intensité du champ électrique calculée pour les trois orientations perpendiculaires du dipôle.

D'après les cartographies de la Figure II.7, l'intensité du champ électrique à l'extrémité opposée du nanofil diminue fortement à entre $\lambda_0 = 750$ et 800 nm pour le nanofil de largeur $W = 100$ nm et entre $\lambda_0 = 650$ et 700 nm pour celui de 60 nm de large. Ces résultats sont en très bon accord avec les observations de la Figure II.6.

En conclusion, il apparaît que **l'émission initialement large-bande des centres NV contenus dans les nanodiamants peut être filtrée spectralement via le couplage des émetteurs à des nanofils de silicium de sections nanométriques.**

II.5 Analyse des modes de propagation

Nous avons vu sur les Figures II.6 et II.7 qu'au-delà d'une certaine longueur d'onde de coupure dépendant de la largeur du nanofil, le signal n'est plus (ou faiblement) transmis. Les paragraphes suivants discutent de l'origine de ce phénomène.

L'ensemble des simulations présentées sur les Figures II.8, II.9 et II.10(b) et de la théorie décrite dans la section II.5 a été réalisé par Gérard Colas des Francs du Laboratoire de l'Université de Bourgogne (ICB).

II.5.1 Formalisme de Green

Comme expliqué dans le Chapitre I (cf. §I.4.2), le champ électrique généré par un dipôle électrique de moment dipolaire \mathbf{p} situé en \mathbf{r}' et oscillant à une fréquence ω_0 peut s'écrire dans le formalisme de Green (en unités CGS) comme [34] :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_0) = \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega_0) \quad (\text{II.14})$$

Pour calculer le tenseur de Green $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0)$ associé à un environnement complexe, il faut résoudre l'équation de Dyson discrétisée telle que [35] :

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0) = \mathbf{G}_{env}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0) + \sum_{i=1}^N \mathbf{G}_{env}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i, \omega_0) \frac{V_{cell,i} \Delta \varepsilon_i}{4\pi} \mathbf{G}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}', \omega_0) \quad (\text{II.15})$$

Avec $\mathbf{G}_{env}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0)$ le tenseur de Green de l'environnement du nanofil comprenant un substrat de silice d'indice de réfraction $n_{sub} = 1,45$, $V_{cell,i}$ le volume de la i -ième cellule du maillage, et $\Delta \varepsilon_i$ la différence entre sa permittivité et celle de l'environnement.

D'après la règle d'or de Fermi, la densité d'états photoniques locale (LDOS) est proportionnelle au taux de désexcitation d'un émetteur quantique (cf. Chapitre I). La LDOS partielle en trois dimensions $\rho_\alpha(\mathbf{r}, \omega_0)$ associée à un émetteur avec une orientation spécifique α (parallèle à x, y ou z) oscillant à une fréquence ω_0 est proportionnelle à la partie imaginaire des éléments diagonaux du tenseur de Green de l'équation (II.15), et s'écrit [36] :

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{1}{2\pi^2 \omega_0} \text{Im}\{\mathbf{G}_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0)\} \quad (\text{II.16})$$

En utilisant la transformation de Weyl pour une structure avec un axe long infini (ici, l'axe x du nanofil de silicium), la LDOS partielle peut s'écrire en deux dimensions [37]–[39] :

$$\rho_\alpha^{2D}(\mathbf{r}_\parallel, k_x, \omega_0) = \frac{1}{2\pi^2 \omega_0} \text{Im}\{\mathbf{G}_{\alpha\alpha}^{2D}(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}_\parallel, k_x, \omega_0)\} \quad (\text{II.17})$$

où r_{\parallel} désigne la position dans le plan xy et k_x le vecteur d'onde du photon. La LDOS-2D partielle est donc proportionnelle au taux de désexcitation d'émetteurs dipolaires d'orientation α formant une ligne infinie et parallèle à l'axe long du nanofil.

La LDOS-2D partielle à un vecteur d'onde donné k_x est représentée par des profils Lorentziens. La position de ces résonances permet de déduire l'indice effectif complexe des modes [38] :

$$\widetilde{n}_{eff} = n_{eff} + in''_{eff} \quad (II.18)$$

avec $n_{eff} = k_x/k_0$. Pour rappel, si l'indice effectif d'une résonance est plus élevé que celui du substrat $n_{eff} > n_{sub}$, le mode est guidé. A l'inverse, si $n_{eff} \leq n_{sub}$, il s'agit d'un mode de fuite dans le substrat.

La longueur de propagation des modes L_{prop} est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des différentes résonances Lorentziennes. Elle est définie comme [38], [40]:

$$L_{prop} = \frac{\lambda}{4\pi n''_{eff}} \quad (II.19)$$

Nous disposons donc des outils nécessaires à l'identification des différents modes guidés supportés par les nanofils de silicium considérés ici.

A titre d'exemple, la Figure II.8 montre la LDOS-2D associée à un nanofil de largeur $W = 300$ nm et moyennée sur toutes les orientations d'un dipôle émettant à la longueur d'onde $\lambda_0 = 700$ nm situé 10 nm au-dessus d'un nanofil de largeur $W = 300$ nm. $\Delta\rho^{2D}$ correspond à la différence entre la LDOS-2D du substrat et du guide et la LDOS-2D sans guide. Nous voyons clairement apparaître les modes du nanofil, qui vont pouvoir être suivis en fonction de la largeur W .

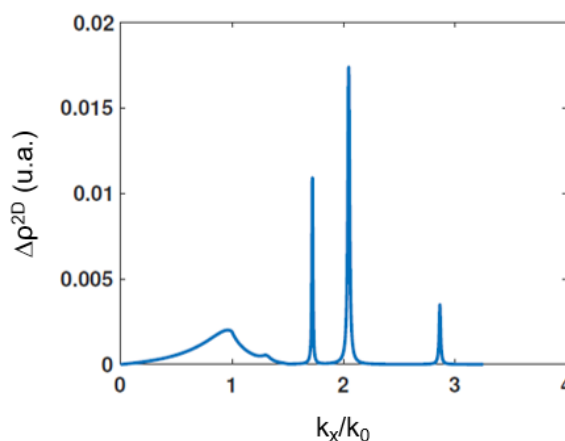


Figure II.8 : Simulation numérique de la LDOS-2D moyennée sur toutes les orientations de dipôles formant une ligne infinie située 10 nm au-dessus d'un nanofil de silicium de largeur $W = 300$ nm. La longueur d'onde d'émission est $\lambda_0 = 700$ nm.

II.5.2 Modes guidés supportés par les nanofils

A partir des spectres de ρ^{2D} , la Figure II.9 révèle les différents modes guidés qui existent dans les nanofils de silicium de largeur comprise entre 50 et 400 nm, pour trois longueurs d'ondes différentes (i) $\lambda_0 = 600$ nm, (ii) $\lambda_0 = 700$ nm et (iii) $\lambda_0 = 800$ nm. Les modes transverses magnétiques TM (champ électrique perpendiculaire au plan du substrat) sont représentés en bleu. Les modes transverses électriques TE (champ électrique parallèle au plan du substrat) sont indiqués en rouge. L'indice effectif minimum représenté vaut $n_{eff} \approx 1,5$ et correspond à l'indice de réfraction du substrat de silice. Comme mentionné précédemment, au-dessous de cette valeur la lumière n'est plus guidée par le nanofil mais fuit dans le substrat.

Pour chacune des trois longueurs d'ondes considérées, on observe sur ces courbes de dispersion que **le nombre de modes guidés supportés par les nanofils augmente avec la largeur des nanofils**. D'autre part, **le nombre de modes diminue lorsque la longueur d'onde augmente** (7 modes à $\lambda_0 = 600$ nm contre 3 modes à $\lambda_0 = 800$ nm pour $W = 400$ nm). Par ailleurs, les modes TM d'ordres plus élevés apparaissent sur un intervalle entre deux largeurs de nanofils plus élevé que pour les modes TE.

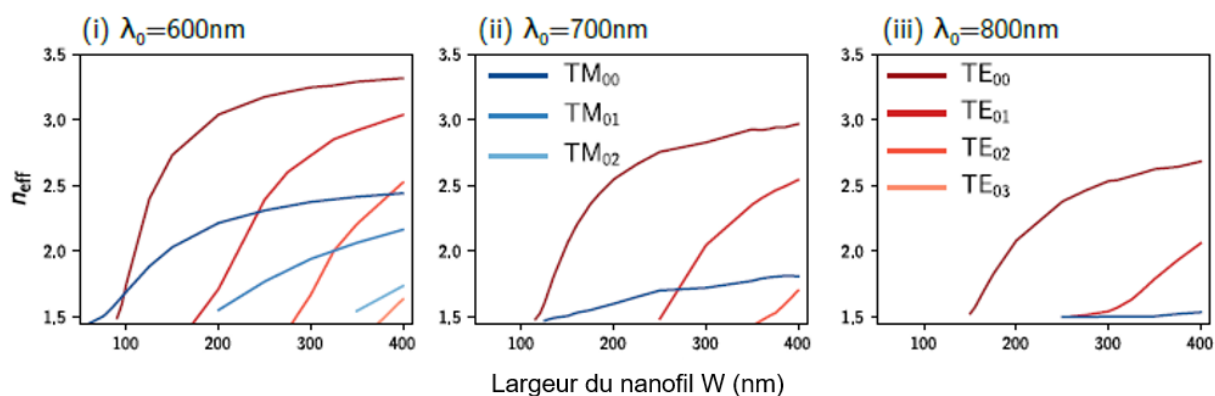


Figure II.9 : Evolution de l'indice effectif n_{eff} des modes guidés dans des nanofils de silicium en fonction de leur largeur W , à la longueur d'onde de (i) $\lambda_0 = 600$ nm, (ii) $\lambda_0 = 700$ nm et (iii) $\lambda_0 = 800$ nm. Les modes TM sont représentés en bleu et les modes TE en rouge.

On constate également que pour les trois longueurs d'ondes considérées ici, aucun mode n'est guidé dans les nanofils de largeur $W = 50$ nm. Ce constat est cohérent avec la longueur de coupure à $\lambda_0 \approx 650$ nm observée pour un nanofil de largeur $W = 60$ nm sur les Figures II.6 et II.7. Enfin, pour $\lambda_0 \geq 700$ nm, la propagation guidée de photons dans les nanofils de faibles largeurs est dominée par le seul mode TE₀₀.

Il est intéressant de noter qu'au cours de nos mesures présentées précédemment et de celles à venir dans la suite de ce chapitre, **nous avons été et serons en capacité de sonder des régimes monomodes** (par exemple $W = 200$ nm et $\lambda_0 = 800$ nm) **et multimodes** (par exemple $W = 400$ nm et $\lambda_0 = 600$ nm).

II.5.3 Efficacité de transmission & longueur de propagation

Maintenant que les différents modes de propagation supportés par les nanofils ont été identifiés, nous pouvons comparer l'efficacité de transmission des nanofils mesurée expérimentalement et la longueur de propagation des modes guidés déduite des simulations numériques en fonction de la largeur des nanofils.

L'efficacité de transmission Q_T est définie comme le rapport entre l'intensité maximale mesurée à l'extrémité du nanofil (à l'opposé du nanodiamant) et l'intensité maximale mesurée directement sur le nanodiamant émetteur. Ces deux mesures sont extraites des images de luminescence en champ large (non saturées) enregistrées sur la caméra EMCCD. Q_T est exprimée en pourcentage et tracée sur la Figure II.10(a). L'efficacité de transmission est comprise entre 0 et 15 % et augmente avec la longueur d'onde λ_0 . Pour $\lambda_0 = 600$ nm, $Q_T = 1-5$ % tandis que l'efficacité de transmission maximale est de l'ordre de 10-15 % pour $\lambda_0 > 600$ nm.

La longueur de propagation des différents modes L_{prop} est représentée sur la Figure II.10(b). Les traits pleins verticaux indiquent la largeur de nanofil W minimale d'apparition du premier mode de propagation, et les traits pleins horizontaux indiquent la valeur asymptotique de la longueur de propagation à $W \rightarrow \infty$. Celle-ci dépend de la longueur d'onde λ_0 et augmente avec elle, tout comme Q_T . En effet, dans le régime asymptotique, $L_{prop}(\lambda_0 = 600$ nm) ≈ 4 μ m, $L_{prop}(\lambda_0 = 700$ nm) ≈ 7 μ m et $L_{prop}(\lambda_0 = 800$ nm) ≈ 11 μ m. Par ailleurs, ces longueurs de propagation dans des nanofils de silicium sont supérieures à celles associées à des guides d'ondes plasmoniques comparables rapportées dans la littérature, avec $L_{prop} \approx 3-4$ μ m par exemple dans les références [16], [17].

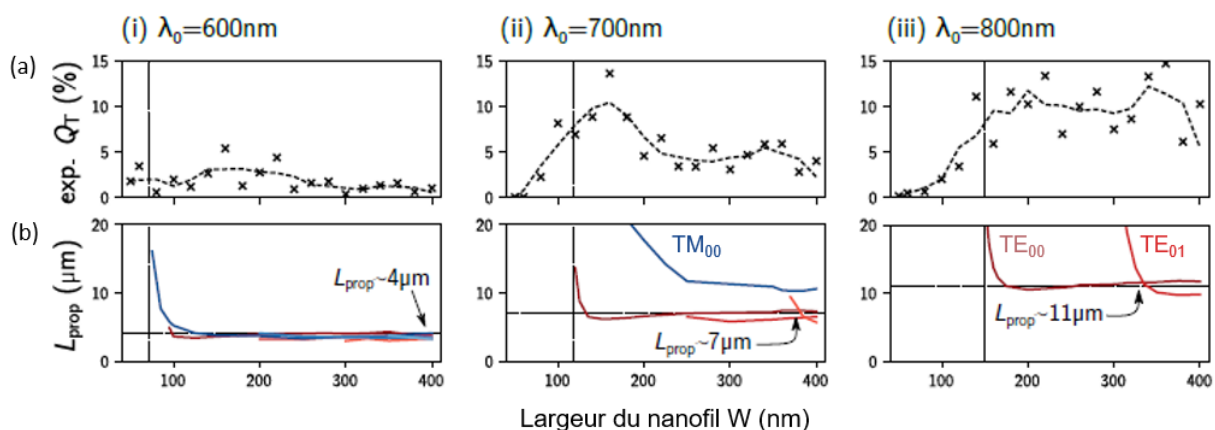


Figure II.10 : (a) Efficacité de transmission Q_T et (b) longueur de propagation L_{prop} des modes guidés dans des nanofils de silicium en fonction de leur largeur W , à la longueur d'onde de (i) $\lambda_0 = 600$ nm, (ii) $\lambda_0 = 700$ nm et (iii) $\lambda_0 = 800$ nm. (a) Q_T mesuré d'après les images champ large présentées sur la Figure II.6(a). (b) L_{prop} issu des calculs de la LDOS-2D partielle décrits en §II.5.1. Les longueurs de propagation asymptotiques sont indiquées par un trait horizontal noir, la largeur de coupure à chaque longueur d'onde est indiquée par un trait vertical noir, les modes TM sont représentés en bleu et les modes TE en rouge.

Ces résultats permettent également de mieux comprendre le remodelage du spectre d'émission enregistré en sortie du nanofil de dimensions $L = 7$ μ m, $W = 200$ nm sur la Figure II.6(b) de gauche et l'insert associé. Le signal transmis est (après normalisation) plus important

pour les longueurs d'ondes élevées $\lambda_0 \geq 700$ nm, soit celles pour lesquelles la longueur de propagation asymptotique est plus élevée.

D'autre part, d'après la Figure II.10(b), à $\lambda_0 = 700$ nm la longueur de propagation du mode TM_{00} augmente fortement lorsque $n_{eff} \approx n_{sub}$ (à la limite entre le régime de propagation et le régime de fuite). Cet effet est probablement à l'origine de l'efficacité de transmission élevée $Q_T \approx 10$ % observée sur la Figure II.10(a) pour des nanofils autour de $W \approx 150$ nm à cette même longueur d'onde.

La longueur de propagation des modes TE_{00} et TE_{01} diverge également à $\lambda_0 = 800$ nm lorsque n_{eff} tend vers n_{sub} , ce qui pourrait expliquer les variations de Q_T en fonction de la largeur des nanofils pour $150 \text{ nm} < W < 350 \text{ nm}$.

II.6 Efficacité du couplage

L'efficacité de couplage à un mode spécifique β_{mode} peut être définie comme le rapport entre le taux de désexcitation dans ce mode et le taux de désexcitation total, ou le rapport entre leur LDOS respective, selon [40]:

$$\beta_{mode} = \frac{\Gamma_{mode}}{\Gamma_{tot}} = \frac{\rho_{mode}}{\rho_{tot}} \quad (II.20)$$

Plusieurs approches – expérimentales et numériques – permettent d'estimer l'efficacité de couplage totale ou spécifique à un mode. Ces approches sont détaillées dans les paragraphes suivants.

II.6.1 Estimation expérimentale du facteur de couplage total

II.6.1.1 Par analyse du taux de désexcitation des émetteurs

La LDOS étant proportionnelle au taux de désexcitation Γ d'un émetteur et puisque $\tau = 1/\Gamma$ (cf. Chapitre I), la mesure du temps de vie des photons dans l'état excité τ donne accès aux informations sur la LDOS et ses variations. Nous avons répété les mesures de déclin de luminescence présentées dans la section §II.3 en collectant cette fois-ci le signal transmis à l'extrémité opposée du nanofil par rapport au nanodiamant luminescent.

La Figure II.11 montre des exemples du déclin de luminescence mesuré en entrée du nanofil (« in », en bleu), en sortie du nanofil (« out », en orange) ou sur un nanodiamant de référence (« ref », en vert). Les points représentent les données expérimentales et les traits pleins les ajustements par une fonction décroissante bi-exponentielle. Les temps caractéristiques τ_1 et τ_2 sont indiqués en insert. Le nanofil a une largeur de 60 nm sur la figure (b) et 400 nm sur la (c). On constate que la durée de vie τ_2 est plus élevée de 30-50 % après propagation des photons dans le nanofil en comparaison des photons émis par le nanodiamant émetteur. Pour expliquer cette différence, nous présentons dans cette section un modèle simplifié reposant sur la modélisation de l'intensité de luminescence à partir du taux de désexcitation radiatif des émetteurs et du facteur de couplage des émetteurs à

l'ensemble des modes du guide d'onde. Cette approche a été proposée par Gérard Colas des Francs, qui a également réalisé l'ensemble des simulations et la Figure II.12 présentée plus bas.

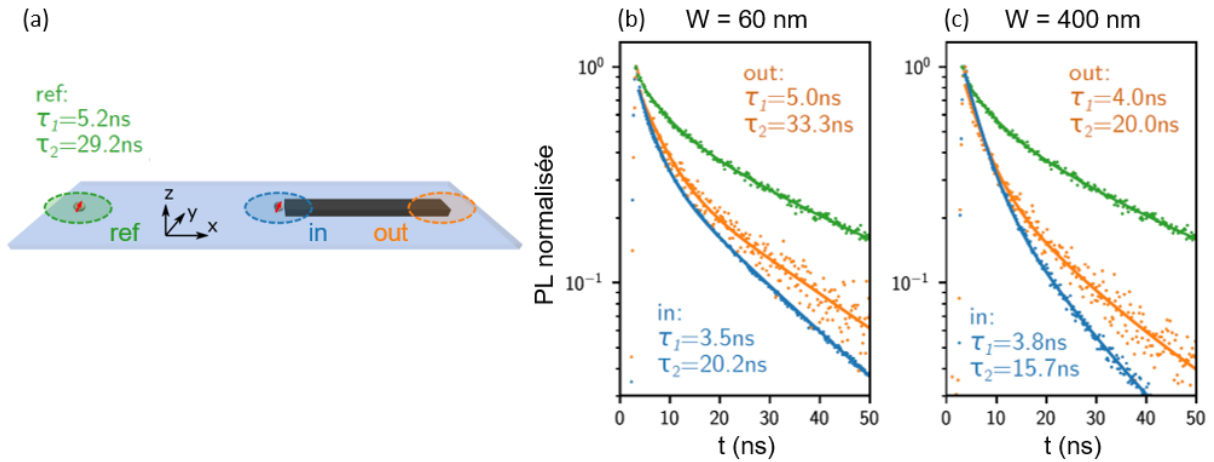


Figure II.11 : (a) Schéma des différents emplacements pour les mesures de durée de vie. Ref, en vert : sur le substrat, loin du nanofil. In, en bleu : sur le nanodiamant émetteur en entrée du nanofil. Out, en orange : en sortie du nanofil, après transmission du signal. (b-c) Mesures du déclin de luminescence sur les trois points décrits en (a), pour un nanofil de largeur (b) $W = 60 \text{ nm}$ et (c) $W = 400 \text{ nm}$. Les traits continus correspondent à un ajustement par une fonction décroissante bi-exponentielle des points expérimentaux. Les temps caractéristiques τ_1 et τ_2 sont indiqués en inserts.

Les intensités mesurées directement sur le nanodiamant luminescent I_{ND} et en sortie du nanofil (« out ») I_{out} sont définies par les relations :

$$I_{ND}(t) = I_0 e^{-\Gamma_{tot} t} \quad (II.21)$$

$$I_{out}(t) = I_0 \beta e^{-\Gamma_{tot} t} e^{-L/L_{prop}} \quad (II.22)$$

avec (dans le cas d'un guide monomode) β le facteur de couplage, Γ_{tot} le taux de désexcitation total, L la longueur du nanofil et L_{prop} la longueur de propagation du mode (pour rendre compte des pertes due à la propagation dans le nanofil). Γ_{tot} est la somme du taux de désexcitation radiatif Γ_r et du taux de couplage au guide d'onde Γ_{wg} :

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_r + \Gamma_{wg} \quad (II.23)$$

et $\beta = \Gamma_{wg}/\Gamma_{tot}$. Ce modèle simplifié ne tient pas compte des autres canaux de désexcitation non-radiatifs, dû aux faibles pertes dans le silicium sur cette fenêtre spectrale.

Compte-tenu du faible flux de photons collectés en sortie de nanofil, les mesures expérimentales du temps de vie des photons (donc du déclin de luminescence) ont été effectuées sans filtrage spectral².

Ici, l'efficacité moyenne de couplage est estimée pour l'ensemble des modes et du spectre d'émission des centres NV.

Nous supposons que Γ_r est identique pour tous les émetteurs d'un nanodiamant (il s'agit d'une approximation simplificatrice). Le taux de désexcitation total des émetteurs peut alors s'écrire en fonction du facteur de couplage, selon :

$$\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_r + \beta\Gamma_{\text{tot}} = \frac{\Gamma_r}{1 - \beta} \quad (\text{II.24})$$

Le signal total provenant d'un nanodiamant peut être calculé comme la somme du signal sur les différents émetteurs. Nous faisons l'approximation que pour un faible nombre d'émetteurs, cette somme peut être convertie en une intégrale sur le facteur de couplage β . D'après les équations (II.21), (II.22) et (II.24), l'intensité mesurée sur le nanodiamant peut être réécrite sous la forme :

$$I_{ND}(t) \approx \int_0^{\beta_{\text{max}}} I_0 e^{-\Gamma_r t / (1-\beta)} d\beta \quad (\text{II.25})$$

où β_{max} représente le facteur de couplage le plus élevé existant. De même, à l'extrémité opposée (en sortie) du nanofil, l'intensité de luminescence peut être exprimée d'après les équations (II.22) et (II.24) comme :

$$I_{\text{out}}(t) \approx \int_0^{\beta_{\text{max}}} I_0 \beta e^{-\Gamma_r t / (1-\beta)} e^{-L/L_{\text{prop}}} d\beta$$

$$I_{\text{out}}(t) \approx \int_0^{\beta_c} I_0 \beta e^{-\Gamma_r t / (1-\beta)} d\beta \quad (\text{II.26})$$

où β_c correspond au facteur de couplage de coupure et tient compte, entre autres, de la diminution significative du signal le long du nanofil due à la longueur de propagation limitée de certains modes dans le nanofil³.

² L'utilisation de filtres passe-bande pour mesurer la durée de vie résolue spectralement diminuerait encore le signal. Au-delà de cette contrainte due au dispositif expérimental, comme les modes se recouvrent spectralement, il serait difficile d'extraire les facteurs de couplage individuels.

³ La diminution du signal de photoluminescence est également due au couplage sélectif des photons à certains modes en fonction de l'orientation des dipôles émetteurs. Ce point sera abordé dans la section §II.6.2.

Ce modèle a été utilisé pour reproduire qualitativement la dynamique d'émission des centres NV mesurée sur le nanodiamant et à l'extrémité du nanofil, pour $W = 60$ et 400 nm, afin d'estimer les valeurs de β_{\max} et β_c . Les résultats apparaissent sur la Figure II.12.

Les courbes bleues modélisent le déclin de luminescence sur le nanodiamant, d'après l'équation (II.25) avec $\beta_{\max} = 0,7$. En comparaison, les courbes vertes représentent le déclin de luminescence mono-exponentiel avec les temps caractéristiques (a) $\tau_2 = 20$ ns pour $W = 60$ nm et (b) $\tau_2 = 16$ ns pour $W = 400$ nm tels qu'extraits des mesures de durée de vie décrites en début de section. On constate que les courbes bleues et vertes sont en bon accord.

Les courbes oranges et violettes correspondent respectivement au déclin de luminescence des centres NV modélisé et mesuré en sortie du nanofil. Les courbes violettes (représentation simplifiée avec une loi mono-exponentielle) sont associées à des temps caractéristiques (a) $\tau_2 = 33$ ns pour $W = 60$ nm et (b) $\tau_2 = 20$ ns pour $W = 400$ nm. Les courbes oranges sont tracées d'après l'équation (II.26). **Elles sont en bon accord avec les mesures expérimentales lorsque le facteur de couplage de coupure vaut (a) $\beta_c = 0,15$ et (b) $\beta_c = 0,3$.**

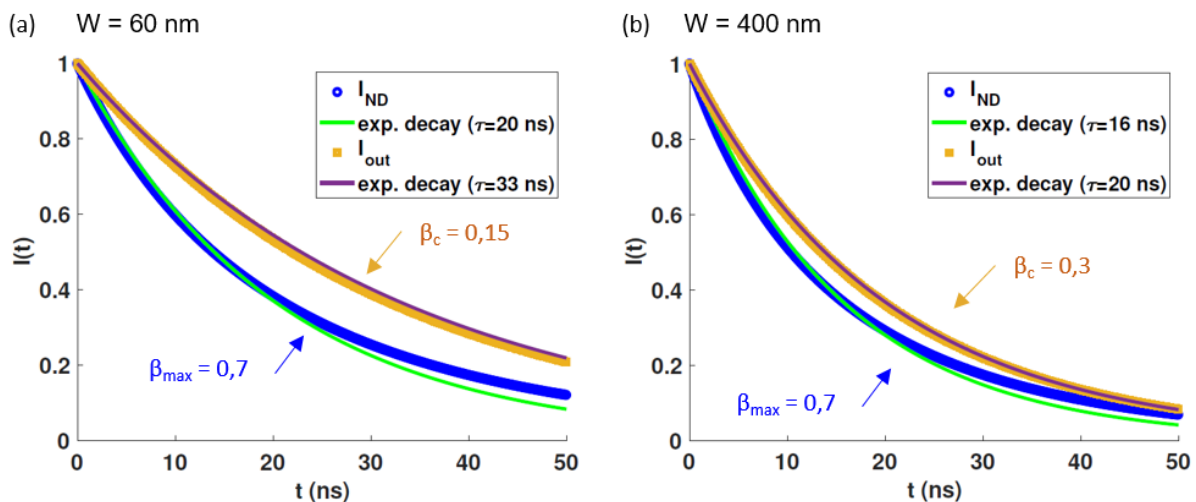


Figure II.12 : Courbes modélisant le déclin de luminescence sur le nanodiamant émetteur (bleu) ou en sortie du nanofil (orange), en comparaison avec un déclin mono-exponentiel retracé avec le temps caractéristique τ_2 mesuré sur le nanodiamant (vert) et à l'extrémité du nanofil (violet), pour un nanofil de largeur (a) $W = 60$ nm ($\beta_{\max} = 0,7$ et $\beta_c = 0,15$), (b) $W = 400$ nm ($\beta_{\max} = 0,7$ et $\beta_c = 0,3$).

Ce modèle, bien que très simplifié, permet d'établir une première estimation de l'efficacité du couplage totale.

Précisons également que le signal de luminescence est moyenné sur plusieurs émetteurs de positions diverses et dont le dipôle de transition est orienté aléatoirement, auxquels sont associés des facteurs de couplage différents. C'est de cette façon que nous comprenons et expliquons que le temps τ_2 mesuré en sortie du nanofil est différent de celui mesuré en entrée du nanofil. Si le signal mesuré pour un dipôle connu était résolu spectralement en ces deux points, les temps de vie (et les taux de désexcitation) devraient être identiques.

II.6.1.2 Par analyse des images de photoluminescence champ large

Le facteur de couplage total β entre les photons émis par les centres NV contenus dans les nanodiamants et l'ensemble des modes guidés des nanofils a également été estimé en recourant à une approche plus classique en régime continu (sans dépendance temporelle comme dans la section précédente), que l'on peut retrouver par exemple dans la référence [17].

Afin de comparer les deux méthodes, nous avons à nouveau considéré deux nanofils de largeur $W = 400$ et 60 nm, au centre desquels se trouve un nanodiamant contenant des centres NV, équidistant des deux extrémités notées A et B. Cette disposition est illustrée sur la Figure II.13, qui montre deux images de luminescence en champ large des nanofils en question, enregistrées avec un filtre passe-haut à 600 nm. Le contraste a été ajusté pour mettre en avant le signal diffusé en extrémité du nanofil, c'est pourquoi les images apparaissent saturées.

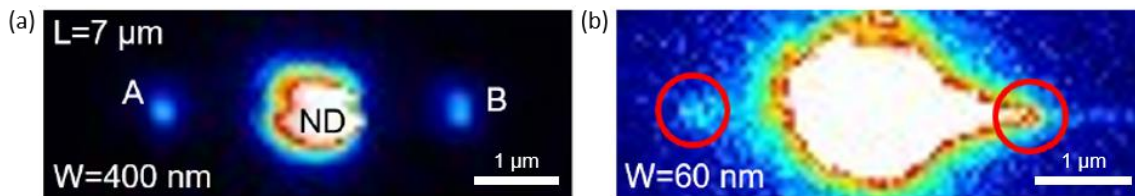


Figure II.13 : Images de luminescence en champ large de nanofils de largeur (a) $W = 400$ nm et (b) $W = 60$ nm au centre desquels se trouvent un nanodiamant luminescent. Les cercles rouges en (b) indiquent la position des extrémités du nanofil. Les deux images sont saturées pour mettre en avant le signal diffusé aux extrémités des nanofils.

Une approche simplifiée⁴ utilisée dans la littérature consiste à considérer l'efficacité de couplage β définie par [17] :

$$\beta \approx \frac{I_A + I_B}{I_A + I_B + I_{ND}} \approx \frac{I_{out}}{I_{out} + I_{in}} \quad (II.27)$$

avec I_A , I_B et I_{ND} les intensités aux points A et B (les extrémités) et sur le nanodiamant respectivement. Cette expression ne tient pas compte des pertes non-radiatives.

I_A et I_B ne peuvent pas être mesurées directement car il est nécessaire de prendre en compte la correction liée à la propagation du signal pour estimer correctement β . I_{out} est en revanche reliée à l'efficacité de transmission et à la longueur de propagation des modes par la relation :

⁴ La simplification provient du fait d'extraire une valeur en champ proche par une mesure en champ lointain, sans tenir compte de paramètres tels que l'ouverture numérique du système optique ou la directivité de l'émission. Cette méthode pourrait être grandement améliorée en calibrant ces paramètres au préalable ou en les évaluant avec des simulations numériques [41].

$$I_{out} = I_{in} Q_T e^{+L/L_{prop}} \quad (II.28)$$

L'efficacité de transmission moyennée spectralement $\overline{Q_T}$ a été estimée en calculant la moyenne pondérée des rapports entre l'intensité mesurée aux extrémités du nanofil et l'intensité mesurée sur le nanodiamant émetteur, pour une largeur de nanofil donnée et sur chaque fenêtre spectrale (cf. section §II.5.3). Le poids relatif des différentes valeurs de Q_T selon la longueur d'onde a été attribué à partir de spectres d'émission expérimentaux des centres NV. On obtient pour les deux largeurs considérées ici $\overline{Q_T}(60 \text{ nm}) = 3,3 \%$ et $\overline{Q_T}(400 \text{ nm}) = 8,5 \%$.

La longueur de propagation moyenne $\overline{L_{prop}}$ correspond à la moyenne pondérée des longueurs de propagation des modes estimées d'après les simulations de LDOS-2D décrites dans la section §II.5.3. Elle vaut pour les deux largeurs de nanofil $\overline{L_{prop}}(60 \text{ nm}) = 6,89 \mu\text{m}$ et $\overline{L_{prop}}(400 \text{ nm}) = 6,94 \mu\text{m}$.

En intégrant les valeurs de I_{out} corrigées avec l'équation (II.28) dans l'équation (II.27), **on trouve les valeurs suivantes d'efficacités de couplage : $\beta(60 \text{ nm}) = 0,1$ et $\beta(400 \text{ nm}) = 0,22$** , à mettre en regard avec les valeurs de β_c estimées dans la section précédente.

Ces résultats donnent un ordre de grandeur du couplage total entre les photons émis par les centres NV et les guides multimodes.

L'efficacité de couplage des photons aux modes individuels supportés par les nanofils pourrait être estimée expérimentalement en choisissant des régimes monomodes (une largeur de nanofil supportant un seul mode à une longueur d'onde donnée) et en utilisant des filtres passe-bande. Cependant les modes sont trop proches spectralement et le signal de photoluminescence trop faible pour ce type d'expériences (cf. sections §II.5.2 et §II.6.1.1).

L'efficacité de couplage à des modes spécifiques peut en revanche être estimée à partir de simulations numériques. C'est l'objet de la section suivante.

II.6.2 Facteur de couplage pour des modes spécifiques

Les équations (II.17) et (II.20) peuvent être utilisées pour quantifier la contribution relative des différents modes à la LDOS totale, et ainsi calculer β_{mode} pour une longueur d'onde donnée [37]. Ce calcul repose sur la LDOS-2D et comprend à la fois la propagation vers l'avant et vers l'arrière du nanofil.

L'ensemble des simulations de la Figure II.14 a été réalisé par Gérard Colas des Francs. Les cartographies de gauche sur la Figure II.14 ont été calculées par la méthode des éléments finis avec le logiciel COMSOL, et montrent l'intensité des modes supportés par un nanofil infiniment long de largeur (a) $W = 200 \text{ nm}$ et (b) $W = 400 \text{ nm}$ à la longueur d'onde $\lambda_0 = 700 \text{ nm}$ dans le plan yz. Les six figures de droite sur la Figure II.14 présentent les profils de l'efficacité de couplage β_{mode} à chaque mode de guide d'onde pour trois orientations perpendiculaires

d'un dipôle situé 10 nm au-dessus des nanofils et émettant à 700 nm, selon sa position par rapport au centre des nanofils.

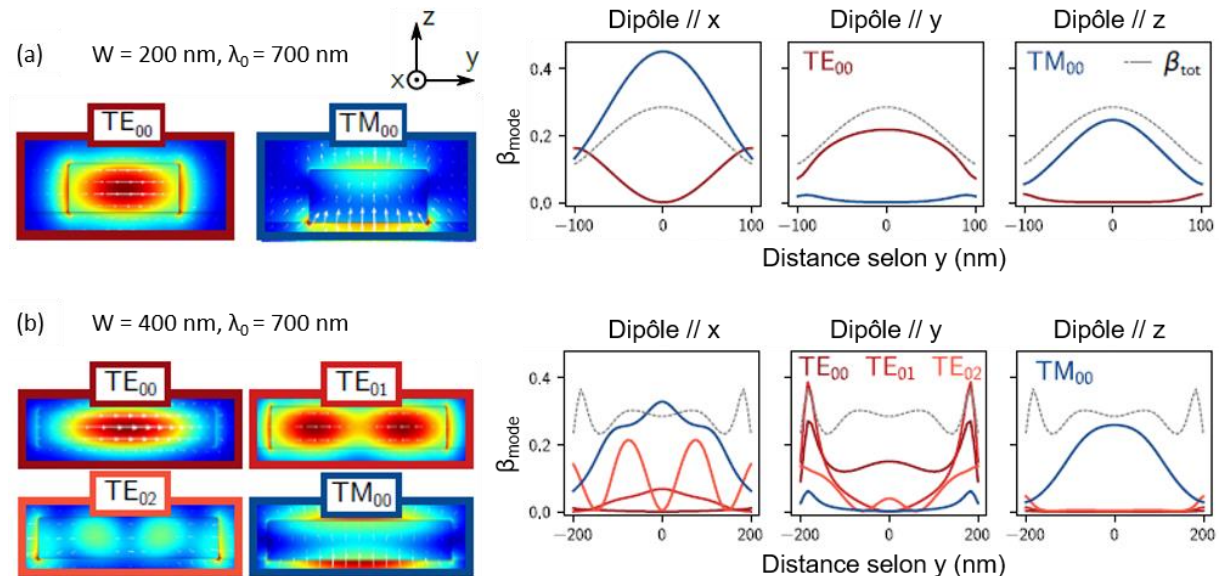


Figure II.14 : Gauche : cartographies de l'intensité du champ électrique associée aux divers modes guidés TE et TM dans le plan yz des nanofils de largeur (a) $W = 200$ nm et (b) $W = 400$ nm, à $\lambda_0 = 700$ nm. Droite : efficacité de couplage aux différents modes guidés en fonction de la position du dipôle par rapport au centre du nanofil, calculée 30 nm au-dessus d'un nanofil infiniment long pour chacune des trois orientations orthogonales des dipôles. L'efficacité de couplage aux modes TM est représentée en trait plein bleu, aux modes TE en trait plein rouge, et l'efficacité de couplage totale en trait pointillé noir.

Pour un nanofil de largeur $W = 200$ nm (Figure II.14(a)), les dipôles orientés selon x et selon z se couplent le plus fortement au mode TM_{00} (en bleu). Pour le dipôle selon x, l'efficacité de couplage β_{mode} atteint presque 50 % en $y = 0$ nm. Seul le dipôle orienté selon y se couple préférentiellement au mode TE_{00} (en rouge). Par conséquent, l'efficacité de couplage globale β_{tot} indiquée par un trait pointillé noir est dominée par le mode TM_{00} . Ce constat corrobore également l'hypothèse développée dans la section §II.5.3 selon laquelle à $\lambda_0 = 700$ nm l'augmentation de l'efficacité de transmission pour les nanofils de largeur $W \leq 200$ nm serait liée à une augmentation de la longueur de propagation du mode TM_{00} (cf. Figure II.10).

On remarque en revanche sur la Figure II.14(b) concernant un nanofil de largeur $W = 400$ nm que le dipôle selon x se couple également avec le mode TM_{00} mais dans une moindre mesure, tandis que des couplages émergent avec les modes TE_{01} et TE_{02} . Le dipôle selon y se couple principalement aux modes TE et celui selon z au mode TM_{00} . Ces observations sont en bon accord avec les cartographies d'intensité et les lignes de champ de la Figure II.14.

Les résultats commentés ici dépendent aussi fortement de la position latérale des émetteurs par rapport au centre ($y = 0$ nm) du nanofil.

Par ailleurs, on remarque également que **les efficacités de couplage β_{mode} et β_{tot} sont du même ordre de grandeur que les facteurs de couplage maximum et de coupure** déterminés dans la section §II.6.1.1. L'efficacité de couplage maximale $\beta_{max} \approx 0,7$ estimée précédemment est surestimée par rapport aux valeurs maximales de β_{mode} présentées ici, mais les valeurs de

β_c (incluant la longueur de propagation limitée de certains modes, ou l'efficacité du couplage en fonction de l'orientation du dipôle) sont tout de même proches de celles de β_{tot} . Nous soulignons aussi que les simulations considèrent ici des dipôles situés au-dessus du nanofil, contrairement à la disposition expérimentale décrite plus tôt, dans laquelle le nanodiamant était positionné devant celui-ci.

II.6.3 Population des modes en fonction de l'orientation & la position des émetteurs

II.6.3.1 Principe des simulations 3D

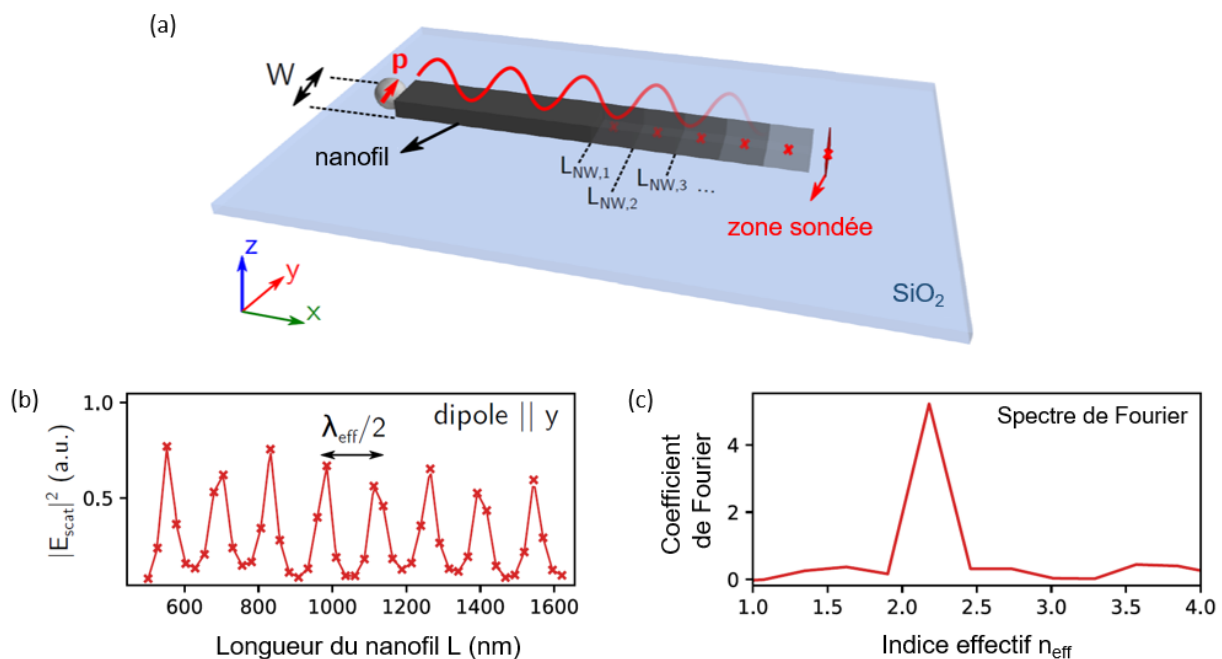


Figure II.15 : (a) Représentation schématique du système nanofil-dipôle considéré pour les simulations numériques. $L_{NW,j}$ indique les longueurs successives du nanofil prises en compte. (b) Intensité du champ électrique à l'extrémité opposée du nanofil en fonction de la longueur de celui-ci, et (c) spectre de Fourier associé.

Pour pousser plus loin cette analyse de l'efficacité de couplage des photons avec les modes guidés disponibles, nous avons réalisé des simulations numériques supplémentaires. Ces simulations permettent d'identifier les modes peuplés par les photons émis par les centres NV dans une géométrie « réelle » (3D). Elles tiennent compte de la longueur finie des nanofils de silicium et de la position réaliste de l'émetteur, et sont aussi basées sur la méthode de la fonction de Green dyadique. Dans cette approche, un nanofil de silicium est assimilé à une cavité Fabry-Pérot de faible finesse (cette démarche est justifiée par les franges d'interférence observées en §II.4.1). On considère un émetteur dipolaire \mathbf{p} émettant à la longueur d'onde λ_0 et situé à une extrémité de la cavité (centré par rapport à sa largeur), et l'on calcule l'intensité du champ électrique transmis à l'extrémité opposée du nanofil (intégrée sur toute la section du nanofil). L'opération est répétée en augmentant progressivement la longueur du nanofil. Peter Wiecha (LAAS) a réalisé l'ensemble des

simulations présentées dans cette section et la suivante, ainsi que les Figures II.15, II.16 et II.17. Le principe de ces simulations est représenté schématiquement sur la Figure II.15(a).

L'intensité du champ électrique transmis en fonction de la longueur du nanofil L est représentée sur la Figure II.15(b) dans le cas d'un nanofil de largeur $W = 150$ nm. L'intervalle spectral libre⁵ est donné par la quantité $\lambda_{\text{eff}}/2$ avec λ_{eff} la longueur effective du mode dans la cavité. Elle est proportionnelle à l'indice effectif du mode, selon la relation $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_0/n_{\text{eff}}$. Dans le cas étudié ici, $\lambda_0 = 600$ nm. L'analyse de Fourier de l'intensité du champ en fonction de L permet de déduire l'indice des modes guidés dans le nanofil. Le graphique de la Figure II.15(c) indique qu'un seul mode d'indice $n_{\text{eff}} \approx 2,0-2,5$ est supporté par ce nanofil.

II.6.3.2 Influence de l'orientation des dipôles

Les simulations ont été reproduites pour des nanofils de largeur comprise entre 50 et 400 nm et pour une longueur d'onde $\lambda_0 = 600, 700, 800$ nm. Les résultats des différents spectres de Fourier calculés dans ces conditions sont représentés sur la Figure II.16. L'amplitude du coefficient de Fourier associé à l'indice effectif des modes supportés par les nanofils est indiquée par le code couleur des différents graphiques. Les résultats correspondant à un dipôle orienté selon x, y ou z sont tracés en vert, rouge et bleu respectivement. Les zones de couleur plus intense indiquent les indices effectifs des modes préférentiellement peuplés⁶. Les traits pointillés superposés permettent d'identifier les différents modes TE (rouge) ou TM (bleu) dont il s'agit, et sont reproduits dans leur allure générale d'après la Figure II.9 (basée sur les simulations de LDOS-2D) comme guide pour la lecture.

Les graphiques du bas sur la Figure II.16 montrent l'intensité transmise à l'extrémité opposée du nanofil en fonction de la largeur du nanofil W , pour l'ensemble des modes et pour les trois orientations du dipôle.

Pour ces orientations de dipôles et longueurs d'onde d'émission considérées, la propagation de photons se fait *via* un mode guidé principal. Les dipôles selon x se couplent préférentiellement au mode TE_{01} , les dipôles selon y au mode TE_{00} et ceux selon z au mode TM_{00} . De plus, les figures du bas révèlent que **les nanofils de silicium peuvent être utilisés pour filtrer la lumière provenant d'un émetteur avec une orientation particulière**. Par exemple, un nanofil de largeur $W \approx 200$ nm transmettra principalement les photons émis par un dipôle orienté selon x à la longueur d'onde $\lambda_0 = 600$ nm, tandis qu'à $\lambda_0 = 800$ nm le signal transmis proviendra majoritairement d'un dipôle orienté selon y .

⁵ La séparation maximale entre deux pics successifs, $\Delta\lambda = \lambda_0^2/2nL$ avec n l'indice de réfraction dans la cavité.

⁶ Les différences d'excitation des modes pairs et impairs entre les Figures II.14 et II.16 (et selon l'orientation du dipôle) peuvent être expliquées par des différences de maillage, brisant localement la symétrie du système.

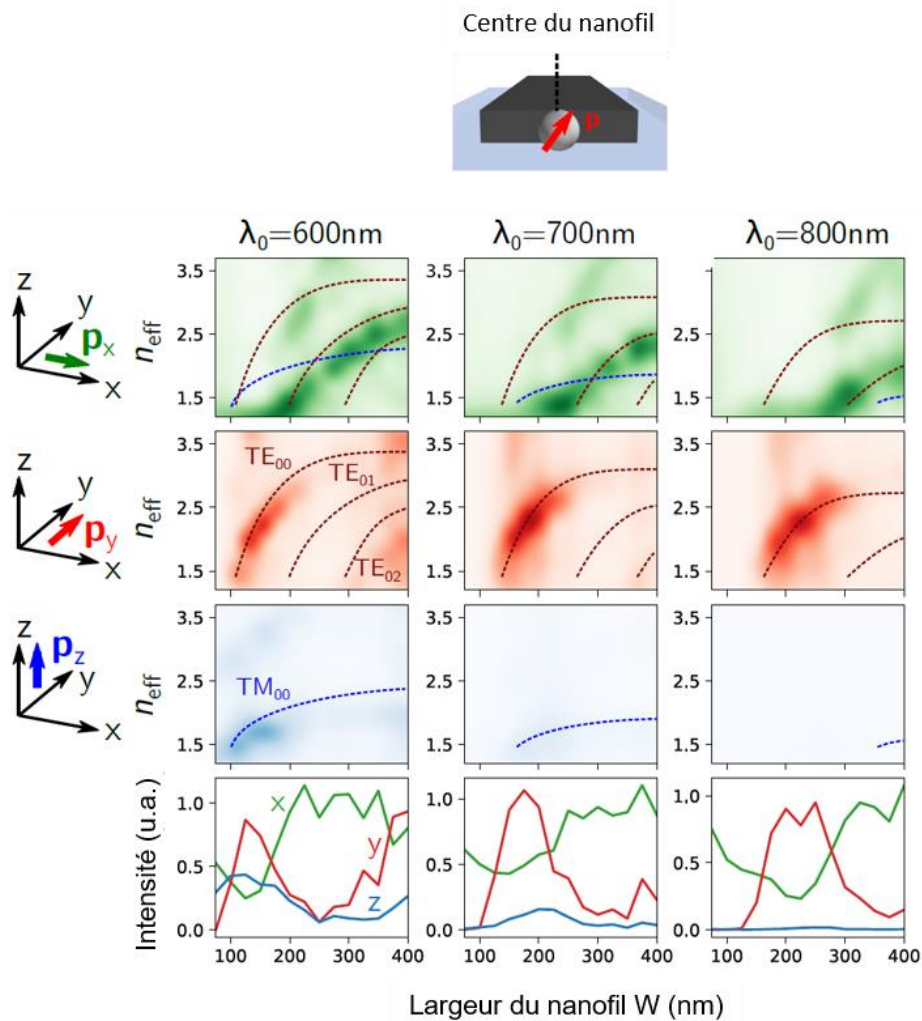


Figure II.16 : Spectres de Fourier associés à un émetteur situé à mi-hauteur d'un nanofil en fonction de la largeur du nanofil. Le dipôle est orienté selon x (en vert), y (en rouge), et z (en bleu), de haut en bas, et émet à la longueur d'onde $\lambda_0 = 600, 700, 800$ nm de gauche à droite. Les graphiques de la dernière ligne montrent l'intensité transmise à l'extrémité opposée du nanofil en fonction de la largeur du nanofil, pour chaque orientation et longueur d'onde d'émission de dipôle.

II.6.3.3 Influence de la position des émetteurs

Nous avons commenté tout au long de ce chapitre l'influence de l'orientation du dipôle émetteur sur la propagation de la luminescence *via* les nanofils de silicium, et identifié les différents modes guidés auxquels se couplent préférentiellement ces dipôles. Nous avons jusqu'alors considéré principalement un émetteur centré par rapport à la largeur du nanofil, à mi-hauteur de celui-ci ($z = 50$ nm), et dans l'alignement de son axe long (selon x). Or **la position de l'émetteur selon y (largeur) et z (hauteur) par rapport au nanofil joue un rôle déterminant dans le filtrage de la lumière en fonction de l'orientation du dipôle.**

Pour illustrer cela, nous avons réalisé les mêmes simulations 3D que sur la Figure II.16, mais pour (i) un dipôle situé au-dessus du nanofil, ou (ii) décalé sur le côté d'une distance $W/4$. Les résultats sont représentés sur la Figure II.17(a) et II.17(b) respectivement.

Dans le cas d'un émetteur situé à mi-hauteur du nanofil, on observe sur la Figure II.16 que les modes TM contribuent peu ou pas à la propagation de photons émis par des dipôles selon x et y . Il était déjà visible sur la Figure II.14 que le profil du mode TM_{00} est maximum au-dessus du nanofil. Un dipôle orienté selon x ou y situé au pied ou à mi-hauteur du nanofil (comme c'est le cas de la situation décrite sur la Figure II.16) se couple donc moins efficacement à ce mode. Dans le cas d'un émetteur situé au-dessus du nanofil, la Figure II.17(a) indique que les dipôles selon z se couplent préférentiellement au mode TM_{00} , tandis que le couplage des dipôles selon x avec ce mode reste faible. Ces constats sont cohérents avec l'orientation des lignes de champ électriques tracées sur la Figure II.14. Placer un émetteur au-dessus du nanofil permettrait donc, pour certaines largeurs de nanofils, de filtrer la lumière des dipôles orientés selon z (ex : $W = 100$ nm et $\lambda_0 = 600, 800$ nm).

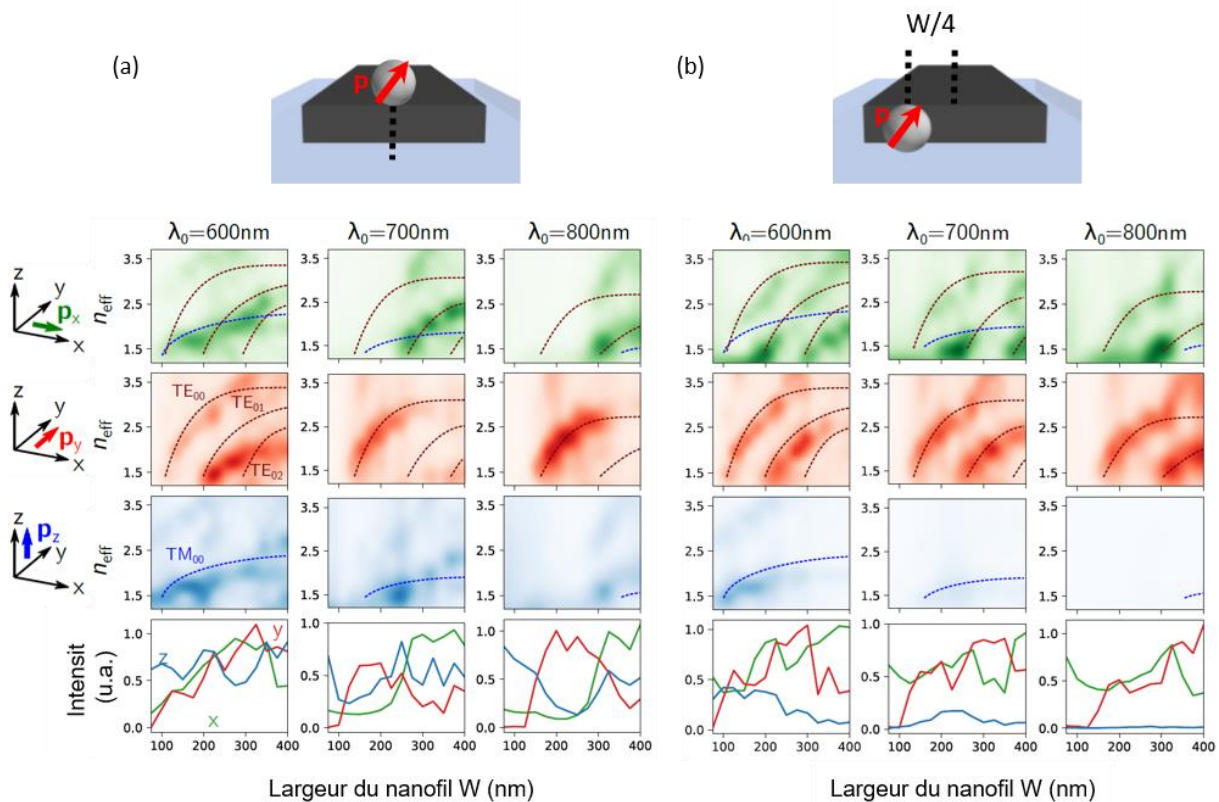


Figure II.17 : Spectres de Fourier associés à un émetteur situé (a) au-dessus du nanofil ou (b) décalé d'une distance $y = W/4$ par rapport au centre du nanofil, en fonction de la largeur du nanofil. Le dipôle est orienté selon x (en vert), y (en rouge), et z (en bleu), de haut en bas, et émet à la longueur d'onde $\lambda_0 = 600, 700, 800$ nm de gauche à droite. Les graphiques de la dernière ligne montrent l'intensité transmise à l'extrémité opposée du nanofil en fonction de la largeur du nanofil, pour chaque orientation et longueur d'onde d'émission de dipôle.

Enfin, dans le cas d'un émetteur à mi-hauteur du nanofil mais décalé sur le bord de celui d'une distance $W/4$, les dipôles orientés selon x et y se couplent non plus à un mode principal,

mais à un mélange de modes TE. En revanche, les dipôles selon z se couplent préférentiellement au mode TM_{00} . On pourrait donc imaginer utiliser les nanofils de faible largeur ($W < 200$ nm) pour filtrer la lumière provenant d'émetteurs orientés selon z , couplée au seul mode TM_{00} , puisque cette configuration est moins sensible à la position des dipôles à l'extrémité du nanofil.

Il apparait donc que des nanostructures de silicium aussi simples que des nanofils de section nanométrique offrent des possibilités intéressantes de contrôle modal de la propagation de photons uniques.

II.7 Conclusion du Chapitre II

Le couplage entre des centres NV contenus dans des nanodiamants et des nanofils de silicium de largeur variable a été étudié dans ce chapitre en combinant plusieurs approches expérimentales et théoriques. Ces travaux ont été menés en collaboration avec P. R. Wiecha, G. Colas des Francs, X. Yu, N. Mallet, A. Lecestre, G. Larrieu, V. Larrey, F. Fournel, L. Ressler, C. Girard, V. Paillard et A. Cuche et ont donné lieu à une publication dans le journal *Physical Review Applied* [42].

Nous avons tout d'abord confirmé que les photons émis un par un par les centres NV se propagent dans les nanofils en conservant une statistique d'émission quantique. Le temps de vie des photons associés aux centres NV en entrée des nanofils est ≈ 2 fois plus faible qu'en l'absence de nanofils.

Des mesures hyperspectrales ont permis de démontrer que l'émission large-bande des centres NV est modifiée (au détriment des longueurs d'onde élevées) après propagation dans les nanofils et dépend des dimensions de ceux-ci. L'intensité du signal transmis est de l'ordre de 2 à 15 % de l'intensité mesurée sur le nanodiamant luminescent.

Les simulations numériques 2D et 3D ont apporté des éléments d'analyse complémentaires.

Après identification des modes guidés TM et TE supportés par les nanofils de largeur variable, nous avons pu évaluer la longueur de propagation asymptotique des modes, comprise entre 4 et 11 μm selon la longueur d'onde d'émission (600-800 nm) du dipôle considéré.

Nous avons montré que le facteur de couplage total des émetteurs avec des nanofils de 60 ou 400 nm de large est de l'ordre de 10-15 % et 22-30 % respectivement.

L'efficacité de couplage des photons émis aléatoirement un par un dans une large fenêtre spectrale avec des modes guidés TE ou TM spécifiques (maximum ≈ 50 %) dépend de la longueur d'onde d'émission du dipôle, de son orientation ainsi que de la position du centre NV (et du nanodiamant) par rapport au nanofil. En choisissant les dimensions du nanofil de manière appropriée, il est non seulement possible de filtrer les photons selon leur longueur d'onde, mais également selon l'orientation de l'émetteur qui leur est associé.

Bien que d'une géométrie très simple, les nanofils de silicium cristallin offrent de nombreuses possibilités d'ingénierie modale à l'échelle du photon unique. Ces nanofils de section nanométrique sont donc très prometteurs pour le développement de dispositifs nanophotoniques. En particulier, le couplage de telles nanostructures avec des émetteurs de photons uniques pourrait donner suite à des applications liées au contrôle de sources de photons uniques indiscernables. Mais pour cela, un contrôle sur la position des émetteurs est nécessaire. Cette problématique au cœur de mon travail de thèse, est abordée dans le chapitre suivant.

II.8 Références du Chapitre II

- [1] P. Lodahl, Quantum-dot based photonic quantum networks. *Quantum Science and Technology* **3** 013001 (2018).
- [2] L. Feng, G. Guo, et X. Ren, Progress on Integrated Quantum Photonic Sources with Silicon. *Advanced Quantum Technologies* **3** 1900058 (2020).
- [3] A. F. Koenderink, Single-Photon Nanoantennas. *ACS Photonics* **4** 710-722 (2017).
- [4] J. Wang *et al.*, Integrated photonic quantum technologies. *Nature Photonics* **14** 273-284 (2019).
- [5] R. Carminati et C. Feuillet-Palma, Ondes Electromagnétiques. (2017).
- [6] J. D. Jackson, *Electrodynamique Classique*. Dunod (2001).
- [7] A. Zangwill, *Modern Electrodynamics*. Cambridge University Press (2013).
- [8] D. M. Pozar, *Microwave Engineering*. Wiley (2012).
- [9] R. Feynman, *Cours de Physique, Electromagnétisme 2*.
- [10] J. Liu, *Photonic Devices*. Cambridge University Press (2009).
- [11] A. V. Akimov *et al.*, Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature* **450** 402-406 (2007).
- [12] A. Huck *et al.*, Controlled Coupling of a Single Nitrogen-Vacancy Center to a Silver Nanowire. *Physical Review Letters* **106** 096801 (2011).
- [13] E. Bermúdez-Ureña *et al.*, Coupling of individual quantum emitters to channel plasmons. *Nature Communications* **6** 7883 (2015).
- [14] J. de Torres et P. Ferrand, Coupling Emitters and Silver Nanowires to Achieve Long-Range Plasmon-Mediated Fluorescence Energy Transfer. *ACS Nano* **10** 28 (2016).
- [15] C. Schörner, S. Adhikari, et M. Lippitz, A single-crystalline silver plasmonic circuit for visible quantum emitters. *Nano Letters* **19** 3238-3243 (2019).
- [16] M. Y. Shalaginov *et al.*, On-Chip Single-Layer Integration of Diamond Spins with Microwave and Plasmonic Channels. *ACS Photonics* **7** 2018-2026 (2020).
- [17] S. Kumar, S. K. H. Andersen, et S. I. Bozhevolnyi, Extremely Confined Gap-Plasmon Waveguide Modes Excited by Nitrogen-Vacancy Centers in Diamonds. *ACS Photonics* **6** 23-29 (2019).
- [18] S. Kim et R. Yan, Recent Development in Photonic, Plasmonic and Hybrid Nanowire Waveguides. *Journal of Materials Chemistry C* **6** 11795-11816 (2018).
- [19] S. Kumar et S. I. Bozhevolnyi, Excitation of Hybrid Plasmonic Waveguide Modes by Colloidal Quantum Dots. *ACS Photonics* **6** 1587-1593 (2019).
- [20] G. Kewes *et al.*, A realistic fabrication and design concept for quantum gates based on single emitters integrated in plasmonic-dielectric waveguide structures. *Scientific Reports* **6** 28877 (2016).
- [21] H. Siampour, S. Kumar, et S. I. Bozhevolnyi, Chip-integrated plasmonic cavity-enhanced single nitrogen-vacancy center emission. *Nanoscale* **9** 17902-17908 (2017).
- [22] J.-C. Weeber *et al.*, Colloidal Quantum Dot Integrated Light Sources for Plasmon Mediated Photonic Waveguide Excitation. *ACS Photonics* **3** 844-852 (2016).
- [23] P. Kolchin *et al.*, High Purcell Factor Due To Coupling of a Single Emitter to a Dielectric Slot Waveguide. *Nano Letters* **15** 464-468 (2015).
- [24] G. Reithmaier *et al.*, On-Chip Generation, Routing, and Detection of Resonance Fluorescence. *Nano Letters* **15** 5208-5213 (2015).
- [25] P. Tonndorf *et al.*, On-Chip Waveguide Coupling of a Layered Semiconductor Single-Photon Source. *Nano Letters* **17** 5446-5451 (2017).

-
- [26] X.-L. Han *et al.*, Realization of ultra dense arrays of vertical silicon nanowires with defect free surface and perfect anisotropy using a top-down approach. *Microelectronic Engineering* **88** 2622-2624 (2011).
- [27] Y. Guerfi, F. Carcenac, et G. Larrieu, High resolution HSQ nanopillar arrays with low energy electron beam lithography. *Microelectronic Engineering* **110** 173-176 (2013).
- [28] A. Cuche *et al.*, Near-field hyperspectral quantum probing of multimodal plasmonic resonators. *Physical Review B* **95** 121402 (2017).
- [29] U. Kumar *et al.*, Single plasmon spatial and spectral sorting on a crystalline two-dimensional plasmonic platform. *Nanoscale* **12** 13414-13420 (2020).
- [30] C. Laube *et al.*, Controlling the fluorescence properties of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds. *Nanoscale* **11** 1770-1783 (2019).
- [31] B. R. Smith, D. Gruber, et T. Plakhotnik, The effects of surface oxidation on luminescence of nano diamonds. *Diamond and Related Materials* **19** 314-318 (2010).
- [32] P.-H. Chung, E. Perevedentseva, et C.-L. Cheng, The particle size-dependent photoluminescence of nanodiamonds. *Surface Science* **601** 3866-3870 (2007).
- [33] F. L. Zhao *et al.*, Ultrafast optical emission of nanodiamond induced by laser excitation. *Applied Physics Letters* **85** 914-916 (2004).
- [34] C. Girard, Near fields in nanostructures. *Reports on Progress in Physics* **68** 1883-1933 (2005).
- [35] O. J. F. Martin, C. Girard, et A. Dereux, Generalized Field Propagator for Electromagnetic Scattering and Light Confinement. *Physical Review Letters* **74** 526-529 (1995).
- [36] C. Majorel *et al.*, Quantum theory of near-field optical imaging with rare-earth atomic clusters. *Journal of the Optical Society of America B* **37** 1474 (2020).
- [37] J. Barthes *et al.*, Purcell factor for a point-like dipolar emitter coupled to a two-dimensional plasmonic waveguide. *Physical Review B* **84** 073403 (2011).
- [38] G. Colas des Francs *et al.*, Integrated plasmonic waveguides: A mode solver based on density of states formulation. *Physical Review B* **80** 115419 (2009).
- [39] O. J. F. Martin et N. B. Piller, Electromagnetic scattering in polarizable backgrounds. *Physical Review E* **58** 3909-3915 (1998).
- [40] G. C. des Francs *et al.*, Plasmonic Purcell factor and coupling efficiency to surface plasmons. Implications for addressing and controlling optical nanosources. *Journal of Optics* **18** 094005 (2016).
- [41] T. Hummel *et al.*, Efficient demultiplexed single-photon source with a quantum dot coupled to a nanophotonic waveguide. *Applied Physics Letters* **115** 021102 (2019).
- [42] M. Humbert *et al.*, Tailoring Wavelength- and Emitter-Oriented-Dependent Propagation of Single Photons in Silicon Nanowires. *Physical Review Applied* **17** 014008 (2022).

Chapitre III : Assemblage dirigé de nanodiamants par nanoxérographie-AFM

III.1	Etat de l'art des techniques d'assemblage dirigé de nanodiamants.....	90
<i>III.1.1</i>	<i>Assemblage séquentiel de nanodiamants</i>	<i>90</i>
<i>III.1.2</i>	<i>Assemblage parallèle de nanodiamants.....</i>	<i>93</i>
<i>III.1.3</i>	<i>Techniques alternatives d'assemblage dirigé de nano-particules uniques</i>	<i>99</i>
<i>III.1.4</i>	<i>Bilan</i>	<i>103</i>
III.2	Description générale du procédé de nanoxérographie-AFM.....	105
<i>III.2.1</i>	<i>Principe de la nanoxérographie</i>	<i>105</i>
<i>III.2.2</i>	<i>Choix de la méthode d'injection de charges et de l'électret pour ces travaux de thèse.....</i>	<i>107</i>
<i>III.2.3</i>	<i>Le microscope à force atomique</i>	<i>108</i>
<i>III.2.3.1</i>	<i>Principe du mode <i>tapping</i></i>	<i>108</i>
<i>III.2.3.2</i>	<i>Injection de charges</i>	<i>109</i>
<i>III.2.3.3</i>	<i>Caractérisation des motifs de charges par AM-KFM.....</i>	<i>111</i>
<i>III.2.4</i>	<i>Forces impliquées dans l'assemblage de nano-particules colloïdales</i>	<i>115</i>
<i>III.2.4.1</i>	<i>Forces électriques générées par le motif de charges.....</i>	<i>115</i>
<i>III.2.4.2</i>	<i>Forces générées par la surface de PMMA non chargée.....</i>	<i>119</i>
III.3	Application de la nanoxérographie-AFM à l'assemblage de nanodiamants colloïdaux.....	120
<i>III.3.1</i>	<i>Stratégie d'assemblage des nanodiamants</i>	<i>120</i>
<i>III.3.2</i>	<i>Choix et caractéristiques des nanodiamants</i>	<i>121</i>
<i>III.3.3</i>	<i>Choix et caractéristiques du substrat.....</i>	<i>126</i>
<i>III.3.4</i>	<i>Protocole d'injection de charges par AFM</i>	<i>128</i>
<i>III.3.4.1</i>	<i>Motif de charges.....</i>	<i>128</i>
<i>III.3.4.2</i>	<i>Epaisseur de PMMA</i>	<i>131</i>
III.4	Résultats de l'assemblage de nanodiamants.....	131
<i>III.4.1</i>	<i>Etude des paramètres expérimentaux</i>	<i>131</i>
<i>III.4.1.1</i>	<i>Contrôle du potentiel de surface des motifs de charges</i>	<i>131</i>

III.4.1.2	Etape de développement	136
III.4.2	<i>Dispersion en taille des nanodiamants sur les assemblées</i>	145
III.4.3	<i>Application au positionnement d'un centre NV unique</i>	147
III.4.3.1	Paramètres expérimentaux	147
III.4.3.2	Caractérisation topographique des assemblées par AFM	148
III.4.3.3	Modélisation de l'assemblage de nanodiamants.....	150
III.4.3.4	Caractérisation optique des assemblées par microscopie confocale .	154
III.5	Conclusion du Chapitre III	159
III.6	Références du Chapitre III	161

Comme évoqué dans le Chapitre II, contrôler la position des nanodiamants, le nombre de centres NV et l'orientation des dipôles de transition associés sont des critères importants pour optimiser le couplage entre ceux-ci et des nano-antennes. L'objectif de ce chapitre est de mettre en place une technique d'assemblage dirigé de nano-particules applicable aux nanodiamants qui permette de répondre à la problématique spécifique du contrôle du nombre de nanodiamants et de leur position.

Nous discuterons des méthodes principales de positionnement de nanodiamants utilisées par la communauté scientifique, ainsi que leurs atouts et inconvénients au regard de notre problématique. Après une présentation générale de la méthode retenue, nous détaillerons le protocole utilisé pour appliquer cette technique à l'assemblage de nanodiamants colloïdaux sur des substrats sans nano-antennes. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus et les différents leviers expérimentaux disponibles pour contrôler les caractéristiques des assemblées. Nous concluons avec la caractérisation optique des centres NV contenus dans les nanodiamants assemblés.

III.1 Etat de l'art des techniques d'assemblage dirigé de nanodiamants

Il existe dans la littérature plusieurs démonstrations expérimentales de l'assemblage dirigé (séquentiel ou parallèle¹) de nanodiamants. Par ailleurs, diverses techniques permettent d'assembler d'autres types d'émetteurs de photons uniques ou de nano-particules colloïdales et n'ont pas été appliquées à ce jour à l'assemblage de nanodiamants. Cette section vise à dresser un état de l'art non exhaustif des principales techniques d'assemblage de nanodiamants existantes ou envisageables, et d'étudier leur applicabilité à notre problématique. Dans l'ensemble de ce chapitre et le suivant, nous emploierons le terme d'« assemblée » pour désigner un regroupement ponctuel de un ou quelques nano-objets.

III.1.1 Assemblage séquentiel de nanodiamants

- Manipulation d'objets uniques

Plusieurs travaux reposent sur l'utilisation de microscopes à sonde locale ou de microscopes équipés de nano-manipulateurs pour déplacer une nano-particule déjà présente à la surface d'un substrat à l'endroit désiré.

¹ Nous désignons ici comme séquentiel un assemblage dont le mode d'action principal doit être répété pour chaque assemblée d'un même échantillon (ex : 10 manipulations pour positionner une ou quelques nano-particules dans 10 cavités). Par opposition, un assemblage est parallèle lorsqu'une même étape expérimentale aboutit à la formation de plusieurs assemblées (ex : 1 manipulation pour positionner des nano-particules dans 10 cavités). Une méthode d'assemblage peut combiner diverses étapes séquentielles et/ou parallèles.

La manipulation directe d'objets uniques avec un microscope à force atomique² (AFM) opérant en mode contact a par exemple été appliquée au couplage de différents types d'émetteurs de photons uniques (boîtes quantiques, nanodiamants contenant des centres NV) à des nano-structures d'intérêt. Ces manipulations tirent parti des dimensions nanométriques de l'apex des pointes AFM et de la résolution latérale en x , y du système piézoélectrique contrôlant le déplacement de la pointe ou du substrat pour bénéficier d'un contrôle spatial très fin sur la position des nano-objets. Plusieurs modes opératoires sont possibles, puisque cette méthode permet d'amener un émetteur à proximité d'une nano-structure, ou réciproquement de positionner une nano-particule jouant un rôle d'antenne proche d'un émetteur fixe. Divers assemblages de nanodiamants à proximité de nano-structures plasmoniques ont été réalisés de cette manière [1]–[5]. Dans ces exemples, les nanodiamants ont été préalablement déposés sur la surface soit de manière dirigée [1]³, soit aléatoirement [2]–[5].

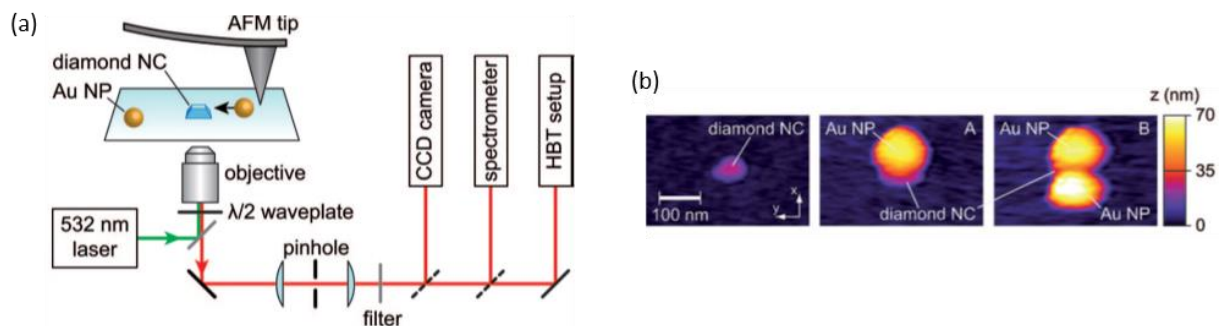


Figure III.1 : (a) Représentation schématique du dispositif expérimental combinant microscopie AFM et microscopie de fluorescence confocale [5]. Un laser avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_L = 532$ nm est utilisé en mode continu ou impulsionnel pour exciter l'échantillon. Une lame demi-onde permet de modifier la direction de la polarisation incidente afin de sonder la variation de l'intensité d'émission et déterminer l'orientation du dipôle d'émission. Le spectromètre est utilisé pour enregistrer le spectre d'émission du nanodiamant et le corrélateur Hanbury Brown et Twiss (HBT) donne accès au nombre d'émetteurs. (b) Images AFM d'un nanodiamant auprès duquel sont approchés successivement deux nano-particules d'or [5].

Le dispositif expérimental combine souvent microscopie AFM et microscopie de fluorescence confocale, permettant ainsi de confirmer la présence de centres NV dans les nanodiamants avant de les déplacer individuellement. Certaines de leurs caractéristiques telles que le diamètre, le nombre d'émetteurs par nanodiamant ou l'orientation du dipôle de

² Les spécificités de la microscopie AFM seront détaillées dans le paragraphe §III.2.3.

³ Dans la référence mentionnée ici, les auteurs ont combiné une première étape de structuration du substrat par lithographie à faisceau d'électrons (EBL) pour créer un réseau de points et une seconde étape d'assemblage électrostatique des nanodiamants sur ces points. Le nanodiamant d'intérêt a ensuite été déplacé de l'un des points du réseau jusqu'à la nano-antenne avec une pointe AFM. L'assemblage dirigé des nanodiamants avant la manipulation du nanodiamant individuel permet de garantir une bonne sélectivité autour de la nano-antenne.

transition peuvent également être déterminées en temps réel afin de sélectionner le nanodiamant optimal et maximiser le couplage émetteur-antenne. Il est également possible de contrôler l'orientation du dipôle lors de l'assemblage en utilisant la pointe AFM pour faire pivoter le nanodiamant hôte, comme rapporté dans la référence [5]. La Figure III.1 représente schématiquement le dispositif expérimental combinant microscopie AFM et microscopie de fluorescence confocale dans le cas du couplage nanodiamant/nano-particules d'or de cette référence [5].

D'autres exemples d'assemblage par sélection et déplacement de nanodiamants uniques à l'aide d'une sonde de microscope optique champ proche [6]–[8] (SNOM) ou d'un nano-manipulateur intégré à un microscope électronique à balayage (MEB) [9], [10] ont été publiés. Ces travaux présentent la même limitation que les manipulations à l'aide de pointes AFM, à savoir la durée d'expérience. Celle-ci n'est pas indiquée par les auteurs, mais l'on peut supposer que puisqu'une seule manipulation peut être effectuée à la fois, l'assemblage dirigé de plusieurs objets est coûteux en temps. L'atout majeur de ces méthodes est la possibilité d'identifier un nanodiamant luminescent et de mesurer la fonction d'autocorrélation en intensité du centre NV avant de le déplacer.

- Lithographie multiphotonique

La lithographie multiphotonique, aussi appelée lithographie laser directe (DLW), permet de fabriquer des structures de résolutions micrométriques ou nanométriques par photo-polymérisation. Une résine photosensible recouvrant le substrat est exposée à un faisceau laser. Le balayage relatif de l'échantillon ou du laser provoque la polymérisation de la résine. Grâce au phénomène d'absorption à deux photons, le laser peut traverser les zones déjà polymérisées. Le changement chimique du monomère est contrôlé pour créer des structures 3D.

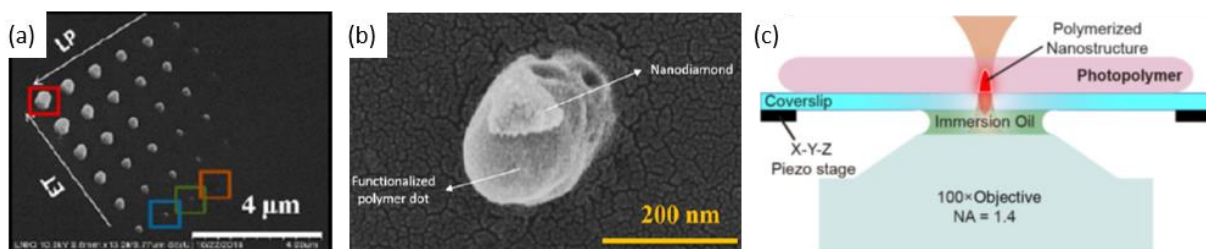


Figure III.2 : (a) Image MEB d'un réseau de voxels de BQs colloïdales, polymérisés avec une puissance laser LP et un temps d'exposition ET variables [11]. (b) Image MEB d'un nanodiamant unique attaché sur un îlot de polymère fonctionnalisé [11]. (c) Schéma simplifié d'un dispositif de DLW par polymérisation à deux photons [12].

A. Issa *et al.* ont présenté en 2021 des résultats d'assemblage de différents types de nanoparticules (dont des BQs et des nanodiamants) reposant sur la DLW [11]. Leur stratégie a consisté à fonctionnaliser le monomère photosensible avant de procéder à l'étape d'écriture par photo-polymérisation à deux photons. Des molécules amines ont été greffées chimiquement sur la résine, afin de charger positivement la surface du monomère. Des nano et micro-structures 1D, 2D ou 3D ont ensuite été fabriquées par DLW. Enfin, le substrat a été

immergé dans la solution colloïdale contenant les différentes nano-particules chargées négativement, pour conduire l'assemblage des nano-particules sur les structures par interaction électrostatique. Il a été montré dans le cas de BQs de CdSe/ZnS (8 nm de diamètre) et d'un motif de nano-structures agencées comme un réseau de *voxels* (contraction de *volumetric pixel*) que le nombre de nano-particules par *voxel* varie avec la puissance laser et la durée d'exposition (Figure III.2(a)). Le minimum est atteint pour 3 BQs. Un exemple d'assemblage d'un nanodiamant unique (diamètre non renseigné) réalisé avec cette même méthode est montré sur la Figure III.2(b).

Des structures nanométriques de BQs colloïdaux de CdSe/ZnS avaient été réalisées précédemment par X. Xu *et al.* [12] sur substrat transparent en intégrant directement les nano-particules d'intérêt dans la résine avant de procéder à la fabrication de structures par polymérisation à deux photons. Les estimations évaluaient à 5-6 le nombre de BQs par îlot au minimum (variable selon les paramètres de polymérisation). De même, l'intégration de nanodiamants à la résine photosensible avait permis plus tôt à A. W. Schell *et al.* [13] de fabriquer des circuits photoniques (guides d'ondes, résonateurs) micrométriques de résine fonctionnalisée avec des centres NV. Cependant, ces travaux ne visaient pas à assembler des nanodiamants ou des centres NV uniques sur des motifs ponctuels nanométriques, et assez peu d'études rapportent des assemblages de centres NV par DLW.

Plus généralement, cette méthode est intéressante pour étudier le couplage nano-particules/nano-antennes [14]–[17]. La DLW peut être appliquée à une large gamme de nano-particules, mais seulement aux émetteurs de photons unique photo-stables dans le cas d'une intégration des nano-particules dans le monomère, à cause de l'exposition laser qui pourrait provoquer leur détérioration irréversible. D'autre part, le dispositif expérimental conventionnel limite l'application de cette méthode à des substrats transparents (Figure III.2(c)) [12]. Enfin, les perspectives d'amélioration concernent notamment la possibilité de perfectionner le contrôle sur le nombre de nano-particules assemblées.

III.1.2 Assemblage parallèle de nanodiamants

Une seconde catégorie de techniques d'assemblages de nanodiamants concerne l'assemblage parallèle sur substrats à grande échelle. Cinq exemples représentatifs de la diversité, des atouts et des limitations de ces méthodes sont présentés ici, et synthétisés sur les Figures III.3 et III.4.

- Structuration du substrat et fonctionnalisation chimique

Certaines méthodes d'assemblage consistent à exploiter les deux versants d'une interaction physico-chimique entre une surface et des nano-particules colloïdales pour attirer et piéger (ou repousser) des nano-particules sélectivement sur les motifs de cette surface. Le substrat est structuré chimiquement (par lithographie et/ou fonctionnalisation chimique) pour créer localement un contraste par exemple hydrophile/hydrophobe ou chargé/non-

chargé entre un motif et le reste de la surface. Il est ensuite mis en contact avec une dispersion de nano-particules sensibles à cette propriété (éventuellement suite à une fonctionnalisation chimique supplémentaire). Les nano-particules sont alors piégées sélectivement sur le motif grâce à l'interaction de surface hydrophile/hydrophobe ou électrostatique.

En 2014, S. G. Rao *et al.* ont réalisé de cette manière des assemblages de nanodiamants en combinant une approche descendante de lithographie avec un assemblage chimique par voie ascendante [18] (Figure III.3(a)). Des monocouches auto-assemblées (SAM, *self-assembled monolayer*) de molécules de thiols (OctaDécaneThiol, ODT) ont d'abord été transférées *via* un timbre micro-structuré⁴ sur une surface d'or recouvrant un substrat Si/SiO₂, pour créer des motifs (lignes, rectangles) hydrophobes (dû à la terminaison des ODT) en contraste avec la surface d'or non structurée hydrophile. Une goutte de suspension de nanodiamants de 100 nm fonctionnalisés par des groupes carboxyles et dispersés dans l'eau a ensuite été déposée sur l'ensemble. Après évaporation du solvant, les nanodiamants ont été assemblés sur la région hydrophile, reproduisant les motifs de lignes et rectangles selon la géométrie des motifs de SAM/ODT. Le nombre de nanodiamants déposés est décrit comme dépendant notamment de la concentration de nanodiamants dans la goutte et de la taille de la région d'accueil, mais ces paramètres ne sont pas explorés plus en détail. Cette méthode met l'accent en particulier sur le caractère grande échelle (de taille micrométrique) et parallèle des assemblages, mais est insuffisante concernant la possibilité de contrôler le nombre de nanodiamants assemblés. De plus, l'utilisation d'une surface d'or intermédiaire entre le substrat et les nanodiamants est justifiée par la grande affinité des groupements thiols des SAM d'ODT avec l'or (et les surfaces de métaux nobles plus généralement), ce qui contraint le choix du substrat [19].

M. Jiang *et al.* ont également combiné des approches descendante et ascendante pour réaliser des assemblages versatiles basés sur l'interaction électrostatique entre différents types d'émetteurs (dont des nanodiamants) et des motifs (appelés masques) réutilisables (Figure III.3(b)) [20]. Des nanodiamants de 40 nm de diamètre en moyenne et chargés négativement ont été utilisés. Un masque composé de réseaux d'îlots d'alumine de 70 à 300 nm de diamètre a été fabriqué en deux étapes, d'abord par lithographie à faisceau d'électrons (EBL) dans une résine de PMMA puis par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium ou quartz recouvert d'une couche native de SiO₂. L'échantillon nano-structuré a

⁴ Cette méthode de micro-tamponnage (*microcontact printing*) est une technique de lithographie douce qui consiste à immerger un timbre micro-structuré topographiquement dans la dispersion colloïdale d'intérêt puis à le mettre en contact avec un substrat. Les nano-particules présentes sur les motifs en reliefs sont transférées sur la surface par capillarité.

été plongé dans une solution de nanodiamants de pH neutre. Compte-tenu des valeurs de pI^5 des nanodiamants (≈ 3), du masque ($\approx 8-9$) et de la surface ($\approx 1,7-3,5$), les îlots et le substrat ont ainsi acquis une charge de surface positive et négative respectivement. Par suite, les nanodiamants ont été assemblés sélectivement sur les îlots du masque du fait de l'interaction électrostatique attractive nanodiamants/îlots et répulsive nanodiamants/substrat. Cette technique a permis d'obtenir un réseau de points composés de quelques centres NV, confirmés par des mesures d'autocorrélation en intensité. Le nombre de nanodiamants a été modulé indirectement *via* le diamètre des îlots d'alumine, permettant d'assembler un nanodiamant unique sur 48 % des îlots de 70 nm de diamètre. Le contrôle du nombre de nanodiamants assemblés n'a pas fait l'objet de cette étude. Des mesures de la fonction d'autocorrélation en intensité ont révélé la présence d'un unique centre NV ($g^2(\tau) < 0,5$) sur 19 % environ des îlots.

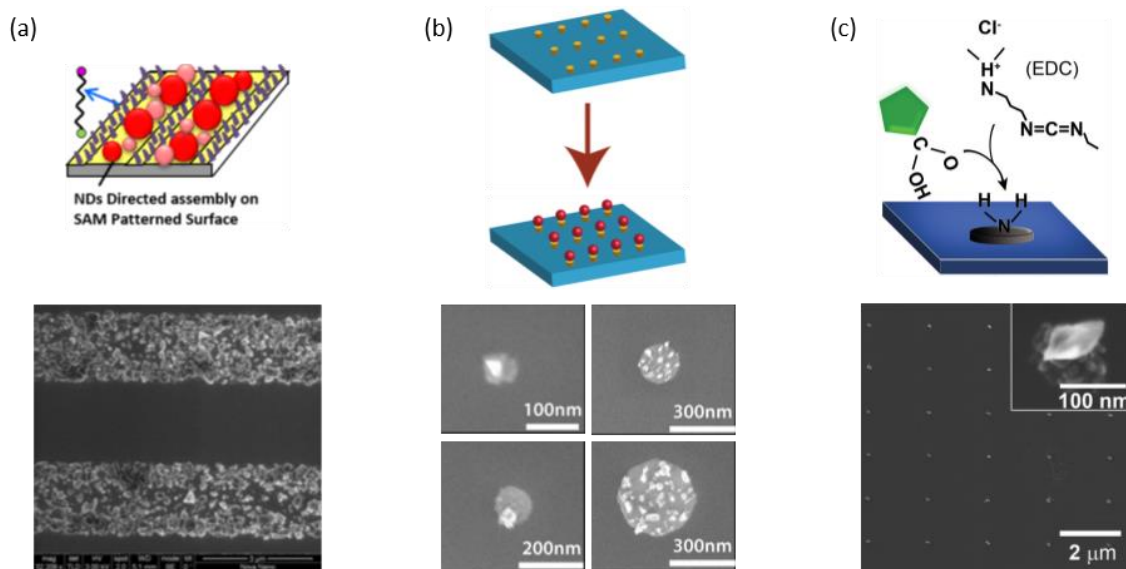


Figure III.3 : Représentations schématiques de trois exemples d'assemblages de nanodiamants par structuration du substrat et fonctionnalisation chimique, et résultats associés. (a) Assemblage dirigé de nanodiamants par modification chimique de la surface, et image MEB d'une assemblée avec un motif de lignes [18]. (b) Assemblage électrostatique de nanodiamants sur des îlots d'alumine, et images MEB d'assemblées avec un nombre variable de nanodiamants [20]. (c) Assemblage de nanodiamants sur des germes de carbone, et image MEB des assemblées avec un motif de réseau [21].

Les masques sont réutilisables car les assemblées de nanodiamants peuvent être éliminées par sonication de l'échantillon dans un bain d'acétone. Le cycle de nettoyage et re-dépôt des nanodiamants peut être effectué plusieurs fois avant d'observer une dégradation des îlots. Cette méthode d'assemblage est applicable théoriquement à tout type de nano-

⁵ Le point isoélectrique (pI) d'un matériau est défini comme la valeur du pH d'une solution dans laquelle la surface du matériau n'est pas chargée (où son potentiel zêta est nul). Une nano-particule dans une solution telle que $pI_{NP} > pH_{sol}$ acquiert une charge de surface positive, et dans le cas inverse une charge négative.

particules/masques dont la différence de valeurs de pI est suffisamment importante. La limitation principale est la durée d'expérience, due d'une part à l'étape de pré-structuration par EBL, et d'autre part par l'immersion du substrat dans la solution de nano-particules (8 h pour les BQs, durée non indiquée pour les nanodiamants).

Ces deux exemples décrivent l'assemblage de nanodiamants sur un motif par adsorption. L'adsorption met en jeu des liaisons faibles, c'est pourquoi par exemple dans le cas des échantillons de la référence [20] une étape de sonication entraîne la désorption des nanodiamants.

M. Kianinia *et al.* ont proposé une méthode d'assemblage basée sur un accrochage par couplage covalent entre des nanodiamants de 35 nm de diamètre fonctionnalisés avec des groupes carboxyles et un substrat silicium nano-structuré [21] (Figure III.3(c)). Un réseau de germes de carbone déposés par croissance assistée par faisceau d'électrons (EBID) a servi de motif. L'assemblage a été réalisé par immersion de l'échantillon dans la solution de nanodiamants et de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) utilisés comme agent de couplage. Les nanodiamants ont été attachés aux germes de carbone par des liaisons covalentes amides entre les groupes carboxyles et amine grâce aux EDC. Le rendement des assemblages a été évalué à l'aide des spectres de photoluminescence sur chaque spot individuel et est excellent (des centres NV⁻ sont détectés sur 92 % des germes). Mais surtout, la sélectivité est parfaite puisqu'aucun nanodiamant n'est présent en dehors des germes. Ce procédé d'assemblage est robuste vis-à-vis d'une étape de traitement par ultrasons pendant trois heures, et la technique est transposable à n'importe quel type de substrat, incluant des surfaces non-planaires. Ces expériences permettent d'évaluer l'applicabilité de cette méthode d'assemblage à des dispositifs pratiques, qui nécessitent des systèmes stables et résistants notamment à un procédé de traitement de surface. Cependant, le nombre de nanodiamants assemblés n'est pas contrôlable avec ce procédé, et l'étape d'immersion a une durée de six heures pour trente-cinq assemblées.

Le contrôle précis du nombre de nano-particules colloïdales assemblées sur un motif de réseau de points avec une méthode combinant structuration du substrat et fonctionnalisation chimique a été étudié en détail dans le cas de nano-particules d'or de diamètre compris entre 45 et 70 nm [22], mais pas à notre connaissance pour des nanodiamants.

- Assemblage dirigé par forces de capillarité

L'assemblage dirigé par forces de capillarité (CFA, *capillary force assembly*) consiste à contrôler l'évaporation d'un certain volume de nano-particules colloïdales sur un substrat

structuré ⁶ (topographiquement ou chimiquement). L'assemblage peut se former par évaporation naturelle d'une goutte ou d'un bain de solution, ou bien par évaporation forcée en ajoutant une action mécanique (un déplacement relatif de la solution par rapport au substrat). Dans ce cas-ci, la solution est dirigée sur la surface en contrôlant la vitesse et l'angle de contact à l'interface. Le retrait (horizontal ou vertical) de la ligne de contact est à l'origine de flux convectifs qui se couplent aux forces de capillarité, c'est pourquoi on parle d'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée (CSA, *convective self-assembly*) [23].

Depuis les années 2000, plusieurs équipes ont démontré la possibilité d'assembler des réseaux de nano-particules d'or ou d'argent de 50-60 nm de diamètre avec cette méthode, avec un nombre de nano-particules par assemblée compris entre 1 et 12 environ selon les conditions expérimentales [24], [25]. Les premiers résultats d'assemblages similaires impliquant des émetteurs de photons uniques ont cependant été publiés beaucoup plus récemment (après le début de cette thèse). L'équipe de Y. Meng *et al.* a par exemple assemblé un réseau de BQs uniques (10 nm de diamètre) sur substrat ITO [26].

Enfin, H. J. Shulevitz *et al.* sont parvenus en 2022 à positionner de cette manière des nanodiamants uniques (40 nm de diamètre) dans des réseaux de puits fabriqués par EBL dans du PMMA recouvrant un substrat de SiO₂/Si de dimensions millimétriques (Figure III.4(a)) [27]. Après assemblage, le PMMA a été éliminé en trempant les échantillons dans du 1-méthyl-2-pyrrolidone puis dans de l'acétone et de l'isopropanol. Un nanodiamant unique a été assemblé sur 76 % des sites de piégeage. La caractérisation optique a révélé que 12 % des nanodiamants contiennent un unique centre NV. Les images AFM des assemblées montrent finalement que la sélectivité en dehors des réseaux est perfectible.

Nous n'avons pas trouvé d'exemple d'assemblage de nanodiamants à proximité de nano-antennes avec cette méthode. Dans les travaux de Y. Meng *et al.* mentionnés plus haut, des BQs ont été positionnées sélectivement *au-dessus* d'un nanofil d'argent [26]. Pour y parvenir, un dépôt de PMMA a été réalisé au-dessus du nanofil et du substrat pour planifier la surface, puis celle-ci a été structurée au niveau du nanofil, et les BQs ont pu être assemblées par CFA dans les sites ainsi créés. Il semble donc difficile d'assembler de cette manière des nano-particules *à côté* d'une nano-antenne. L'utilisation de substrats sur lesquels sont présents des nano-antennes (avec un relief positif) pourrait en effet complexifier le contrôle du dépôt d'objets dans les sites de piégeage du substrat (avec un relief négatif).

⁶ L'assemblage par CFA peut être conduit sans pré-structuration (topographique ou chimique) du substrat, cependant cette étape est utilisée couramment lorsqu'il s'agit de réaliser des assemblages avec une position et un nombre d'objets précis.

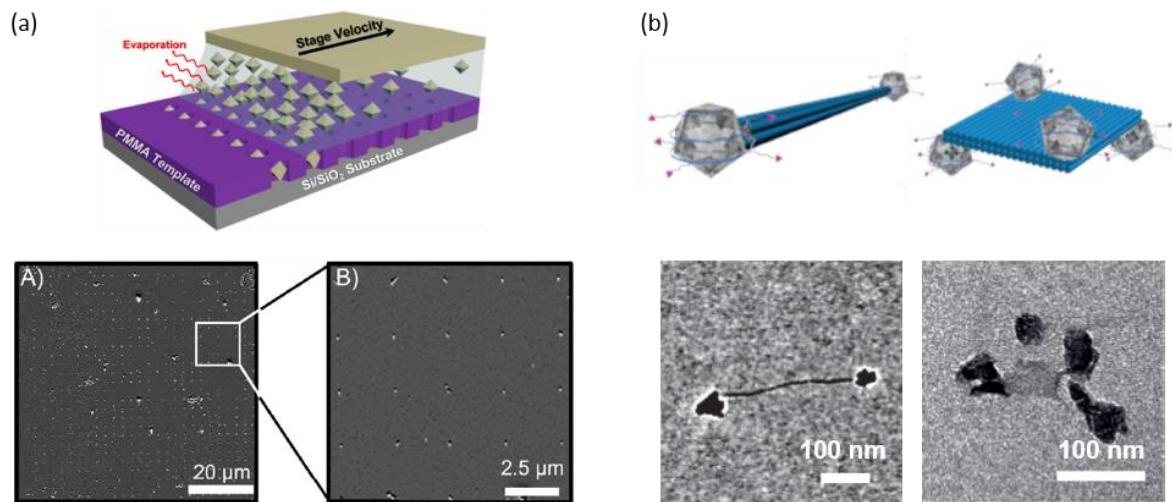


Figure III.4 : (a) Principe de l'assemblage de nanodiamants par CFA sur un substrat nano-structuré (haut), et images AFM (bas) d'un réseau de 26x26 (gauche) ou 5x5 (droite) assemblées de nanodiamants [27]. (b) Représentation schématique (haut) de l'assemblage de nanodiamants par origami-ADN avec un faisceau de six hélices ou un feuillet bi-couche, et images de microscopie électronique en transmission (MET, bas) des assemblées dimères et tétramères correspondantes [28].

- Origami-ADN

Enfin, une méthode alternative présentée dans une publication de T. Zhang *et al.* illustre les possibilités offertes par des origamis de molécules d'ADN pour assembler des nanodiamants de 50 nm (Figure III.4(b)) [28]. Les nanodiamants ont été fonctionnalisés notamment à l'aide d'un greffage à base de poly(éthylène glycol) (PEG), afin de modifier leur chimie de surface pour améliorer leur stabilité colloïdale. Cette opération confère de nouvelles propriétés aux nanodiamants traités et rend possible leur assemblage sur diverses structures origami d'ADN fonctionnalisées. Ainsi, des assemblées de nanodiamants sous forme de dimères, trimères ou tétramères ont été obtenues, la distance de séparation inter-particule dépendant du nombre de faisceaux d'hélices. Les spectres d'émission de nanodiamants assemblés sur un origami ADN en comparaison à des nanodiamants de référence montrent qu'ils ne sont pas affectés par la procédure. Malheureusement, un écart est relevé entre la distance nominale entre nanodiamants et la distance moyenne expérimentale. Le rendement des assemblages peut également être amélioré, puisqu'il est par exemple de 27 % pour des dimères. De plus, l'étape de préparation des nanodiamants est longue puisqu'elle a nécessité plus d'un jour de travail.

La résolution minimale d'assemblage (1 nano-particule) a été atteinte pour un autre type d'émetteur de photons uniques : l'équipe de F. Nicoli *et al.* a réussi à coupler en 2019 un BQ unique de ≈ 5 nm à des nano-antennes plasmoniques de 40 nm par origami-ADN [29]. A notre connaissance, il n'existe pas d'exemple à ce jour d'assemblage d'un nanodiamant unique par origami-ADN.

Ces exemples variés – bien que non-exhaustifs – montrent qu'il existe diverses techniques permettant d'assembler des nanodiamants sur des surfaces de dimensions micro- ou

millimétriques de manière parallèle. Pourtant, la durée des expériences n'est pas toujours avantageuse comparée aux techniques d'assemblage séquentiel, et le degré de sélectivité varie selon les travaux. A notre connaissance, aucune de ces techniques n'a été utilisée pour positionner des nanodiamants sur un substrat nano-structuré.

III.1.3 Techniques alternatives d'assemblage dirigé de nano-particules uniques

Bien que n'ayant pas été appliquées dans le cas de nanodiamants, d'autres techniques de positionnement dirigé de nano-particules colloïdales de tailles comparables pourraient être envisagées. Certaines ont en effet montré des résultats d'assemblages de nano-particules uniques, et ont étudié la possibilité de contrôler le nombre de nano-particules assemblées.

- Nano-lithographie « dip-pen »

La nano-lithographie *dip-pen* (DPN) mime à l'échelle nanométrique l'action de trempage d'une plume dans un encrier permettant d'écrire un motif choisi en déplaçant le stylo à la surface d'une feuille pour y déposer de l'encre. La surface d'une pointe de microscope AFM est enduite par capillarité d'un liquide contenant des nano-particules. Cette pointe est ensuite mise en contact avec un substrat pour reproduire un motif prédéterminé. La quantité de liquide (donc de nano-particules) déposée en chaque point est contrôlée notamment en faisant varier le temps de contact pointe-substrat.

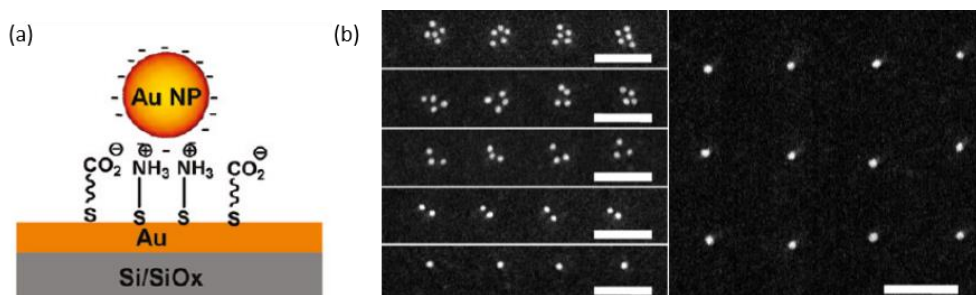


Figure III.5 : Assemblage dirigé de nano-particules d'or par DPN [30]. (a) Mécanisme d'action de la DPN : une nano-particule d'or est fonctionnalisée pour être adsorbée sélectivement sur le motif AUT créé à la surface du substrat. (b) Images MEB des résultats de réseaux d'assemblées avec un nombre variable (entre 5 et 1) et contrôlé de nano-particules d'or. Echelles = 200 nm.

L'équipe de B. Li *et al.* est de cette manière parvenue à contrôler le nombre de nano-particules d'or assemblées sur une surface pré-structurée chimiquement [30] (Figure III.5). Pour cela, ils ont fonctionnalisé la surface d'or recouvrant un substrat Si/SiOx en formant des SAM d'un thiol, le MHDA (acide 16-mercaptohexadécanoïque), générées par lithographie *dip-pen*. Après passivation de la surface avec des molécules de thiol amine (11-amino-1-undecanethiol, AUT), l'échantillon a été immergé dans une solution de nano-particules d'or de 20 nm lesquelles se sont adsorbées sélectivement sur le motif AUT *via* des interactions électrostatiques. Leurs résultats montrent d'une part des assemblées ponctuelles et

régulières avec un nombre de nano-particules d'or compris entre 1 et 5, et d'autre part des assemblées en réseau de points de nano-particules d'or uniques.

A partir des années 2000, des techniques dérivées de la DPN ont permis de paralléliser le procédé afin notamment de réduire la durée des expériences [31]. Des résultats similaires d'assemblages de nano-particules uniques ont ainsi reproduits [31]–[33].

De manière intéressante, H. Abudayyeh *et al.* ont utilisé cette technique récemment pour déposer des BQs au centre de nano-antennes hybrides de type *bullseye* (avec une résolution inférieure à 300 nm), grâce à une pointe AFM imbibée d'une suspension de BQs colloïdales [34]. Les essais préliminaires hors antennes ont montré que des BQs uniques ont été assemblées dans 10 % des cas. Ce pourcentage n'a pas été quantifié pour les dépôts effectués sur les antennes.

- Dépôt électrophorétique

La méthode d'assemblage par dépôt électrophorétique (EPD) consiste à pré-structurer un substrat servant d'électrode selon le motif d'assemblage désiré puis à confiner une suspension colloïdale entre le substrat et une seconde électrode parallèle. Les nano-particules en suspension sont ensuite dirigées jusque dans les sites d'accueil sous l'action d'un champ électrique.

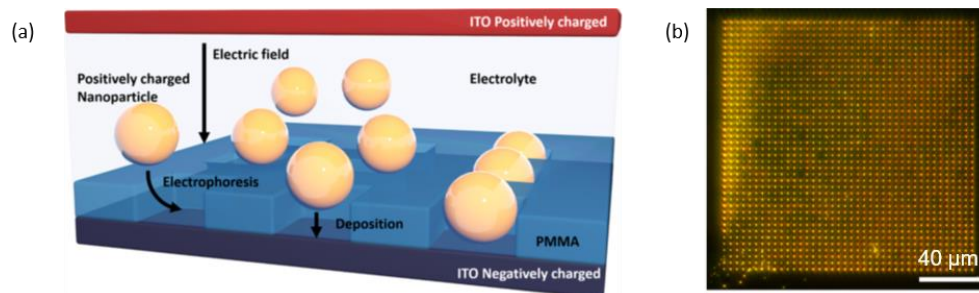


Figure III.6 : Assemblage dirigé de nano-particules d'or par EPD [35]. (a) Représentation schématique de l'assemblage par EPD. Le substrat est immergé dans une suspension colloïdale de nano-particules sphériques mélangée à un électrolyte. Un champ électrique est généré entre le substrat de PMMA-ITO et une contre-électrode d'ITO pour guider et piéger les nano-particules chargées négativement dans les cavités de PMMA. (b) Image champ sombre d'un réseau de 40x40 cavités accueillant des nano-particules d'or de 110 nm.

L'équipe de H. Zhang *et al.* a exploité le procédé EPD pour assembler des nano-particules d'or uniques sur un substrat d'oxyde d'indium-étain (ITO) transparent, à très grande échelle (Figure III.6) [35]. Dans cet exemple, une couche de PMMA a d'abord été nano-structurée par EBL pour reproduire le motif souhaité, par exemple des cavités. L'échantillon a été inséré dans une cellule électrophorétique composée d'une contre-électrode d'ITO et de la suspension colloïdale de nano-sphères d'or chargées dispersée dans un électrolyte. Après immersion, l'application d'une tension électrique entre les deux électrodes a généré un champ électrique mettant en mouvement les nano-particules par électrophorèse, conduisant à leur dépôt dans les cavités de PMMA/ITO. Le comportement des nano-particules (maintien dans les cavités ou

non) après arrêt de la polarisation appliquée entre les électrodes n'a pas été commenté. Les auteurs ont rapporté des assemblages de plus d'un millier de nano-sphères uniques, avec assez peu de nano-particules résiduelles à la surface du PMMA. Notons que dans ce cas, les nano-sphères d'or avaient un diamètre moyen de 110 nm (pour une cavité de 120 nm de côté) – c'est-à-dire presque trois fois la taille moyenne des nanodiamants colloïdaux choisis dans le cadre de cette thèse. Il serait intéressant de connaître le rendement des assemblages pour des nano-particules plus petites, avec une taille de cavité réduite également.

La méthode EPD peut être appliquée à de nombreux substrats et nano-particules. Dans le cas de suspensions aqueuses cependant, l'électrolyse de l'eau peut conduire à un dégagement gazeux et affecter la qualité des assemblages. Les nano-particules pourraient également être détériorées en cas de contact avec l'électrode pendant le dépôt [36]. Enfin, les électrodes restent sur le substrat après l'assemblage, qu'elles soient utiles ultérieurement ou non. Il semble que ce procédé soit peu employé à l'heure actuelle pour réaliser des assemblées avec un positionnement fin et un faible nombre de nano-particules, sans étape de fonctionnalisation chimique additionnelle.

- Lithographie par piégeage optique

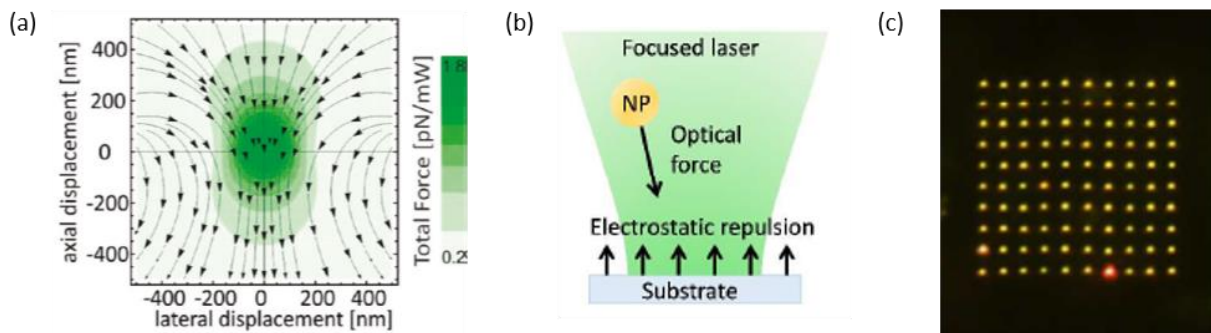


Figure III.7 : (a-b) Principe de l'assemblage par piégeage optique. (a) Distribution spatiale des forces optiques (force de gradient et force de pression de radiation) exercées par un faisceau laser gaussien sur une nano-particule d'or de 80 nm [37]. (b) Illustration de la compétition entre les forces optiques utilisées pour piéger et guider la nano-particule jusqu'à son dépôt à la surface d'un substrat et la répulsion électrostatique substrat-particule [38]. (c) Image champ sombre d'un motif réseau de 10 x 10 assemblées de nano-particules d'or de 60 nm [38].

La lithographie par piégeage optique, aussi appelée nano-impression optique (OFSL, *optical force stamping lithography*), a fait l'objet de développements intéressants ces dernières décennies. Son action repose sur la forte localisation d'un faisceau laser créant un gradient de champ électro-magnétique capable d'attirer une particule diélectrique ou métallique. Une fois piégée, l'équilibre entre la force de gradient et la force de pression de radiation permet soit d'immobiliser la particule, soit de la déplacer suffisamment proche d'un substrat pour adsorber la particule à sa surface (Figure III.7(a)). Les modulateurs spatiaux de lumière (SLM, *spatial light modulator*) permettent de paralléliser ce procédé en séparant la lumière incidente en plusieurs faisceaux focalisés sur la surface et traversant une solution

colloïdale de particules. Les motifs complexes ainsi créés sont capables de piéger simultanément plusieurs particules.

L'équipe de Spas Nedev *et al.* a fabriqué de cette manière des assemblées de nano-particules d'or colloïdales uniques de 80 nm de diamètre formant un réseau de points sur un substrat de verre [37]. La versatilité de cette technique a été illustrée par une palette de résultats d'assemblées de géométries, positions et tailles différentes, contrôlées par le SLM. J. Gargiulo *et al.* ont exploité ce procédé pour assembler un réseau de nano-particules d'or uniques de 60 nm [38] (Figure III.7(b-c)). Dans ces exemples le substrat a été chargé avec la même polarité que les nano-particules afin d'induire une répulsion électrostatique garantissant une bonne sélectivité hors motif. L'assemblage a été conduit avec succès sur les motifs en compensant cette répulsion par les forces optiques, de manière à amener les nano-particules suffisamment proches de la surface pour que les forces de van der Waals attractives l'emportent et immobilisent les particules.

- Nanoxérographie-AFM

La nanoxérographie-AFM consiste à structurer électrostatiquement un film électret (par exemple, du PMMA) afin d'assembler des nano-particules colloïdales chargées et/ou polarisables sur les motifs chargés, avec une géométrie variable. La technique de nanoxérographie-AFM sera décrite plus en détail dans la section suivante (§III.2).

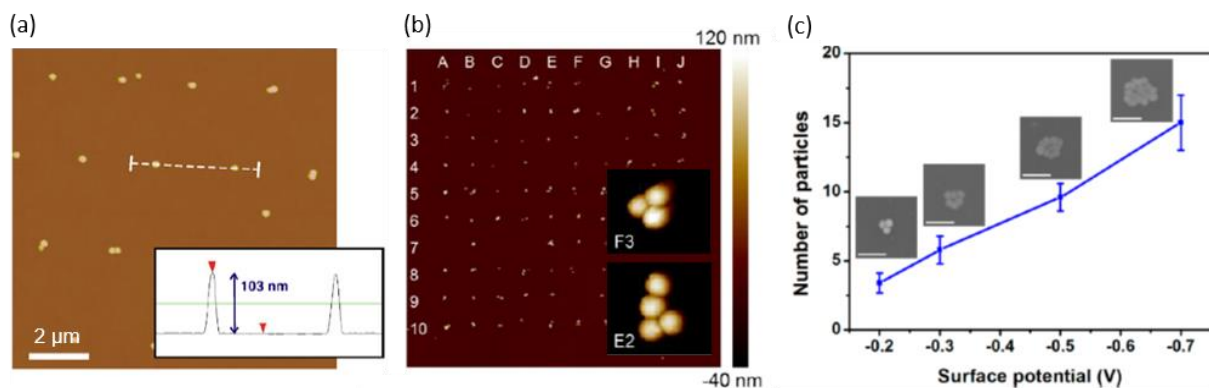


Figure III.8 : Exemples d'assemblages par nanoxérographie-AFM. (a) Image AFM et profil de hauteur de nano-particules uniques de latex de 100 nm de diamètre [39]. (b) Images AFM d'un réseau d'oligomères à base de nano-particules d'or de 100 nm, adaptées de [42]. (c) Evolution du nombre de nano-particules d'or de 60 nm par assemblée en fonction du potentiel de surface des motifs de charges [44].

L. Seeman *et al.* ont assemblé de cette manière des nano-particules uniques de polystyrène de 100 nm de diamètre sur un réseau de points chargés [39] (Figure III.8(a)).

Dans notre équipe du LPCNO, des assemblages de nano-particules uniques d'argent (10 nm) [40], de silice (45 nm) et de latex (100 nm) [41] ont été réalisés par E. Palleau *et al.* en 2011. P. Moutet *et al.* ont travaillé sur des assemblages d'oligomères plasmoniques de 100 nm en 2015, avec un nombre minimum de trois nano-particules d'or assemblées [42] (Figure III.8(b)). Des nanofils et nano-sphères d'or de 1,7 nm de diamètre ont également été

assemblés en utilisant le même procédé [43]. Pour les nanofils en particulier (rapport d'aspect de 1:2100), le nombre d'objets déposés était contrôlé *via* le choix des motifs chargés, permettant d'aligner jusqu'à un nanofil unique le long d'une ligne de charges, avec une bonne sélectivité.

Enfin, on peut citer les travaux de H. Zhang *et al.* qui ont dérivé cette technique pour faire croître des nano-particules d'or de 6 nm jusqu'à 60 nm sur un motif formant un réseau [44]. Cette étude explore la dépendance du nombre de nano-particules (entre trois et cinq) avec le potentiel de surface des motifs de charges (Figure III.8(c)).

A notre connaissance, la nanoxérographie-AFM n'a pas encore été appliquée à l'assemblage de nanodiamants.

III.1.4 Bilan

Le Tableau III.1 résume quelques caractéristiques des techniques présentées dans cette partie. En partant du constat que ces méthodes possèdent des avantages et inconvénients propres, il est nécessaire d'établir un cahier des charges adapté à notre objectif afin de choisir celle y répondant le mieux. La méthode d'assemblage de nanodiamants à sélectionner doit respecter la majorité des critères listés ci-après.

Concernant le système étudié, la méthode d'assemblage doit :

- **Être compatible avec des nanodiamants colloïdaux** de diamètre inférieur ou égal à 40 nm,
- **Être applicable à tous types de substrats**, y compris compatibles avec la technologie permettant de fabriquer des nano-antennes diélectriques,

La méthode d'assemblage en elle-même doit répondre aux aspects pratiques suivants :

- **Permettre de produire de nombreuses assemblées en peu de temps** : soit avec une production de type parallèle, soit avec une production séquentielle mais rapide⁷,
- **Bénéficier d'une résolution nanométrique sur l'emplacement des motifs d'assemblages**, en vue de contrôler ultérieurement la position des nanodiamants à proximité de nano-structures diélectriques,

Et ce, de manière à pouvoir réaliser des assemblages :

- **En modulant le nombre de nanodiamants** et/ou d'émetteurs assemblés,
- **Reproductibles** entre différents motifs d'un même échantillon,
- **Sélectifs**,
- **Sans altération des propriétés optiques des centres NV.**

⁷ Avec comme implication directe que les motifs peuvent être reproduits largement à grande-échelle, sur une surface de plusieurs dizaines de micromètres de côté.

Méthode	Type de production	Mode d'action principal	Type de NPs	Contrôle du nombre de NPs	Taille minimale des NPs utilisées
Manipulation par sonde locale	Séquentielle	Action mécanique	NDs / centres NV	Seulement un ND	30 nm
Lithographie laser directe		Polymérisation à deux photons		Oui pour des BQs / pas démontré pour des NDs	< 10 nm
Assemblage par force de capillarité	Parallèle, grande-échelle	Force de capillarité		Oui, minimum 1 ND	10 nm
Lithographie & fonctionnalisation chimique		Interactions physico-chimiques		Oui / une NP unique dans le cas de BQs	35 nm
Assemblage par origami ADN					50 nm
Dépôt électrophorétique	Parallèle, grande-échelle	Force électrophorétique	Autres	Oui, minimum 1 NP	110 nm
Piégeage optique		Forces de gradient et de diffusion			60 nm
Lithographie <i>dip-pen</i>	Séquentielle ou parallèle	Force de capillarité et interactions chimiques			20 nm
Nanoxérographie-AFM	Injection séquentielle, développement parallèle	Interaction électrostatique, force de Coulomb			6 nm

Tableau III.1 : Caractéristiques des techniques d'assemblage dirigé de nano-particules appliquées à l'assemblage de nanodiamants ou permettant de contrôler le nombre de nano-particules sur un motif prédéfini.

Nous avons choisi d'utiliser la nanoxérographie-AFM pour réaliser nos assemblages avec un compromis raisonnable entre les différents critères présentés ci-dessus. En particulier, la possibilité de réaliser de multiples assemblages en un temps limité, et la versatilité concernant

le type de nano-particules et de substrats possibles à utiliser constituent des avantages décisifs en comparaison des méthodes présentées précédemment.

La partie suivante décrit en détail la technique générale de nanoxérographie-AFM, puis les modalités d'optimisation et d'application du procédé à l'assemblage de nanodiamants contenant des centres NV uniques. Les résultats sont présentés en fin de chapitre, et analysés à partir des caractérisations topographiques et optiques réalisées durant ma thèse.

III.2 Description générale du procédé de nanoxérographie-AFM

III.2.1 Principe de la nanoxérographie

Développée au milieu du XX^{ème} siècle, la xérographie (du grec *xeros*, sec, et *graphein*, écrire) désigne à l'origine le procédé utilisé pour la reprographie de documents⁸. Egalement basée sur le piégeage électrostatique de particules, la *nanoxérographie* permet quant à elle de réaliser des assemblages de nano-objets, à l'échelle nanométrique. Elle a été développée dans les années 2000⁹ et peu d'équipes l'utilisent à ce jour¹⁰.

L'assemblage par nanoxérographie est composé de deux étapes principales, représentées sur la Figure III.9 :

1) L'étape d'injection de charges :

L'injection de charges est effectuée dans un matériau diélectrique appelé électret, possédant des propriétés de rétention de charges, et étant présent à la surface du substrat. Il peut s'agir par exemple de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), de Si₃N₄, de poly(tetrafluoroéthylène) ou de silicium amorphe [45]–[49]. Une fois les charges électrostatiques injectées (selon le motif souhaité) à la surface et dans le volume du film électret, elles sont stockées sur une durée suffisamment longue pour permettre l'assemblage électrostatique de nano-particules. Les charges peuvent être injectées par faisceau d'ions focalisés [50], par faisceau d'électrons [51], [52] ou par application d'une polarisation

⁸ Dans une imprimante laser, le motif à imprimer est projeté sur un tambour pour le charger positivement. L'encre appliquée sur le papier étant chargée négativement, les particules du toner se déposent sur le motif par piégeage électrostatique pour reproduire l'image.

⁹ Notamment par les groupes de H. O. Jacobs, S. Campbell *et al.* (Department of Electrical and Computer Engineering, University of Minnesota) et de N. Naujoks, A. Stemmer *et al.* (Nanotechnology Group, Swiss Federal Institute of Technology Zurich).

¹⁰ Hormis notre équipe Nanotech du LPCNO, les principaux groupes exploitant le procédé de nanoxérographie les dix dernières années sont ceux de M. Choi *et al.* (Division of WCU Multiscale Mechanical Design, School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University) et W. Zhang, Z. Lu *et al.* (Engineering and Applied Sciences, Jiangsu Key Laboratory of Artificial Functional Materials, Nanjing University).

électrique entre une électrode et un substrat jouant le rôle de contre-électrode. L'électrode peut être au choix une pointe d'AFM conductrice, ou bien un timbre micro-structuré métallisé. Le premier cas permet une injection séquentielle par AFM, tandis que dans le second cas l'injection est parallèle, réalisée par la méthode dite de *micro-contact printing électrique* (e- μ CP). La durée d'injection est différente selon le type d'injection, la géométrie et la taille du motif choisi. Elle est de quelques secondes pour l'injection par e- μ CP mais peut varier de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes selon le motif pour l'injection AFM. L'injection par e- μ CP permet de réaliser des motifs de charges micrométriques sur de grandes surfaces (de l'ordre du cm^2), et d'obtenir des assemblées avec un grand nombre de nano-particules. La précision sur le nombre de nano-particules et la position du motif est meilleure avec une injection par AFM.

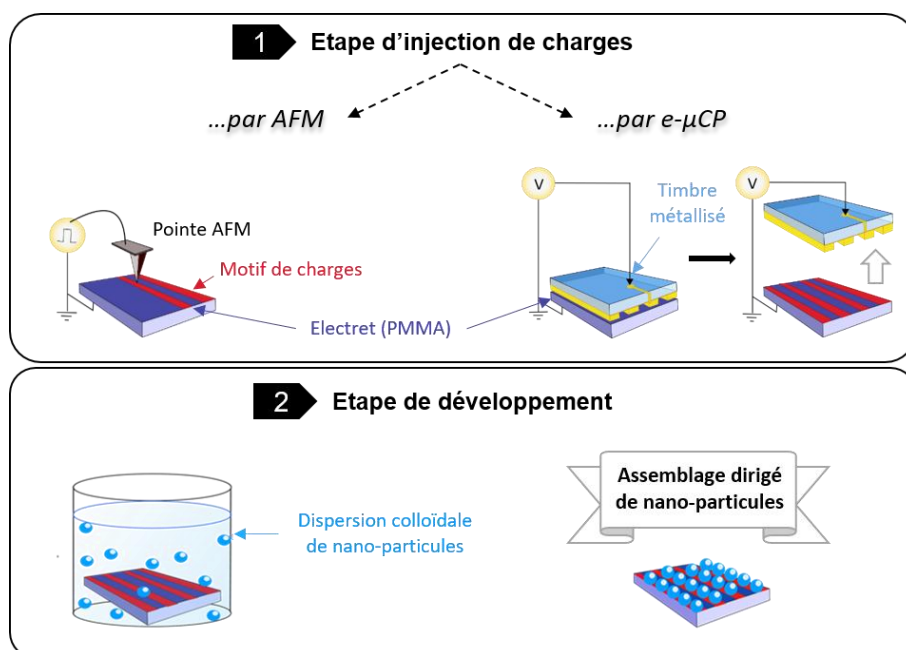


Figure III.9 : Schéma simplifié de l'assemblage dirigé de nano-particules par nanoxérographie avec injection de charges par AFM ou par micro-contact printing électrique (e- μ CP). Dans cet exemple, l'étape de développement est effectuée seulement par immersion du substrat dans la dispersion colloïdale de nano-particules. L'étape facultative de rinçage n'est pas représentée.

2) L'étape de développement :

Après l'injection de charges, le substrat est mis en contact avec une dispersion colloïdale de nano-objets permettant le dépôt dirigé de ceux-ci sur le motif de charges par interaction électrostatique. L'étape de développement peut être effectuée par dépôt d'une goutte de dispersion colloïdale ¹¹ sur l'échantillon (l'empilement électret/substrat), par voie

¹¹ Nous appelons « dispersion colloïdale » les systèmes colloïdaux composés d'une phase solide (avec des nano-particules de taille typique inférieure à 1 μm) dispersée dans un milieu dispersant liquide, comme c'est le

microfluidique ou par immersion de l'échantillon dans la dispersion de nano-particules. Dans ce cas-ci la durée d'immersion est typiquement de l'ordre de quelques secondes à plusieurs dizaines de secondes, et indépendante des caractéristiques du motif de charges. Lors de l'immersion de l'échantillon dans le bain de dispersion, les nano-particules sont piégées sur les motifs de charges par interactions électrostatiques selon qu'elles sont chargées et/ou polarisables. Une étape additionnelle de rinçage par immersion dans un bain de solvant pur peut être réalisée après cette première partie de l'étape de développement. Cette sous-étape sera commentée dans le paragraphe §III.4.1.2. Après le retrait de l'échantillon, celui-ci est simplement séché par évaporation naturelle du solvant résiduel, à température ambiante.

III.2.2 Choix de la méthode d'injection de charges et de l'électret pour ces travaux de thèse

Dans le cadre de cette thèse, les contraintes portent notamment sur le nombre de nanodiamants, la position et la sélectivité des assemblées. C'est pourquoi **nous avons choisi de mener nos travaux de nanoxérographie en optant exclusivement pour l'injection de charges par AFM.**

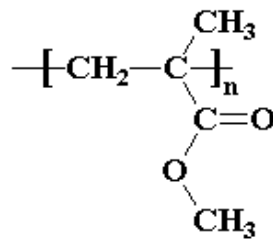


Figure III.10 : Structure chimique du PMMA.

Aussi, dans la continuité de ceux de l'équipe Nanotech du LPCNO, **nous avons choisi d'utiliser le PMMA comme électret** [40], [45], [53], [54] (Figure III.10). Disponible sous forme de poudre solide de masse molaire moyenne 996 000 g/mol, il a été solubilisé dans du méthylisobutylcétone (MIBK) à la concentration de travail choisie. Enfin, il a été déposé par enduction centrifuge sur le substrat, formant une fine couche d'épaisseur variable et contrôlée (d'une dizaine à plusieurs centaines de nanomètres).

Les autres paramètres de nanoxérographie-AFM retenus pour ces travaux seront détaillés plus loin dans le manuscrit.

cas des nanodiamants colloïdaux utilisés pour toutes les expériences présentées dans ce manuscrit de thèse. Nous parlons de « suspension colloïdale » lorsque ce terme est employé par les auteurs des références décrites.

III.2.3 Le microscope à force atomique

Inventé en 1986 et développé depuis, le microscope à force atomique permet de reconstruire la topographie 3D de la surface d'un substrat de tout type (conducteur ou non) grâce à la mesure des forces d'interactions entre la pointe AFM et la surface étudiée.

L'AFM propose également des modes dérivés pour analyser diverses propriétés d'un échantillon. La nature des informations obtenues (topographiques, électriques, magnétiques, mécaniques) dépend de son mode d'utilisation.

En particulier, le mode de microscopie à force Kelvin en modulation d'amplitude (*Amplitude Modulation – Kelvin Force Microscopy, AM-KFM*) est un mode électrique dérivé du mode *tapping*¹² (pour la topographie standard), et permet de cartographier le potentiel de surface des motifs de charges. Les paragraphes suivants détaillent le fonctionnement de ces deux modes.

III.2.3.1 Principe du mode *tapping*

Le principe du mode *tapping* utilisé pour réaliser la caractérisation topographique des échantillons est illustré sur la Figure III.11.

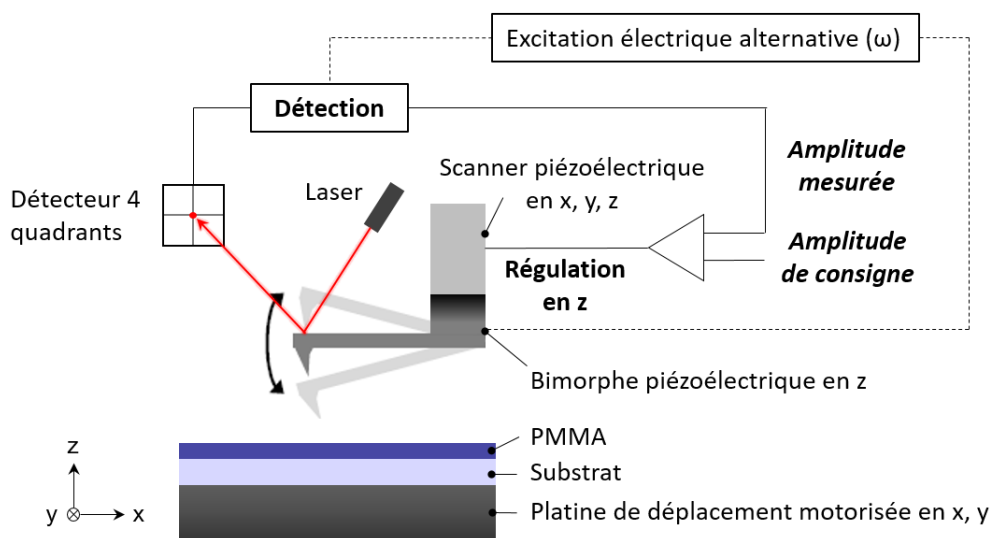


Figure III.11 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un AFM de type Dimension Icon® en mode *tapping*. Les éléments indiqués en gras font partie de la boucle de rétroaction permettant d'ajuster la distance pointe-échantillon.

La pointe AFM avec un rayon de courbure d'une dizaine de nanomètres se trouve à l'extrémité d'un bras de levier flexible monté sur une colonne piézoélectrique permettant de

¹² Les modes principaux d'imagerie pour la topographie dépendent du mouvement de la pointe AFM (statique ou dynamique) et de la distance pointe-échantillon (avec/sans contact, ou avec contact intermittent). Le *tapping* est un mode breveté de type dynamique avec contact intermittent.

contrôler le déplacement de la pointe en x , y , z . L'échantillon (PMMA/substrat) est placé sur une platine de déplacement en x , y contrôlée par des moteurs pas à pas afin de pouvoir placer la surface d'intérêt de l'échantillon sous la tête AFM (la tête AFM désigne le système pointe, laser, photodiode, scanner piézoélectrique).

Un bimorphe piézoélectrique induit une excitation du bras de levier à une pulsation ω proche de la pulsation de résonance ω_0 de la pointe, le faisant osciller mécaniquement selon l'axe z . La surface de l'échantillon est balayée par la pointe AFM tandis qu'un système de rétroaction en boucle fermée corrige les dérives du scanner piézoélectrique en x , y . Sous l'action des forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon, l'amplitude d'oscillation du bras de levier varie. Cette modification est mesurée par la déviation de position d'un faisceau laser réfléchi par un système de miroirs sur un détecteur quatre quadrants composé de photodiodes. L'amplitude d'oscillation ainsi mesurée par le détecteur est comparée à l'amplitude d'oscillation de consigne (*setpoint*) définie par l'utilisateur. Elle est corrigée par une boucle de rétroaction asservissant le scanner piézoélectrique selon l'axe z afin d'ajuster la distance pointe-échantillon. Les corrections de cette position selon z en chaque position x , y de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon permettent de reconstituer une image en trois dimensions de la surface : la cartographie topographique.

III.2.3.2 Injection de charges

Dans le cadre de cette thèse, les injections de charges ont été effectuées avec une pointe de type Arrow™ NCR en silicium fortement dopé N à 10^{19} atomes/cm³, avec une fréquence de résonance autour de 285 kHz et une constante de raideur de 42 N/m. Ces pointes permettent de réaliser une centaine d'injection de charges en conservant une bonne reproductibilité. Elles sont également compatibles avec le mode de caractérisation des motifs de charges par AM-KFM présenté dans le paragraphe suivant, ce qui permet un passage rapide de l'étape d'injection à celle d'imagerie.

- Application d'impulsions de tension

Les points de charges ont été générés dans l'électret en utilisant des impulsions de tension afin d'éviter la détérioration de la couche mince de PMMA. L'application d'une tension en continu pendant plusieurs secondes peut en effet induire des échauffements (par effet Joule) localisés dans l'électret. Le polymère devient fluide lorsque la température augmente localement jusqu'à dépasser la température de transition vitreuse du PMMA. Le champ électrique non uniforme généré par la pointe AFM de faible rayon de courbure exerce alors une pression électrostatique capable de structurer le polymère, conduisant à la formation de structures de quelques nanomètres d'épaisseurs dans la couche de PMMA. Ce phénomène de « nano-structuration électrostatique » a été observé dans des épaisseurs de PMMA de 20-30 nm [55]. Appliquer une tension en continu peut également amener au « claquage » du PMMA. Ce phénomène est occasionné lorsqu'un champ électrique trop important est appliqué au matériau diélectrique, provoquant sa dégradation irréversible (en devenant conducteur) [56].

Il a été montré précédemment dans l'équipe qu'appliquer des impulsions de tension de 1 ms à une fréquence de 50 Hz avec une vitesse de déplacement de la pointe $v_{\text{pointe}} = 10 \mu\text{m/s}$ prévient ces deux formes de dégradation du PMMA [40]. Nous avons conservé ces paramètres pour les injections de charges réalisées durant ma thèse.

- Instructions d'injection

Le déplacement de la pointe à la surface de l'échantillon lors de l'injection de charges est contrôlé par un code d'injection en C++ guidant sa trajectoire pour reproduire le motif de charges souhaité. Le code commande également les paramètres des impulsions de tension envoyées par le générateur extérieur : durée, fréquence, amplitude, ainsi que la vitesse de déplacement de la pointe.

Compte-tenu de l'étalement des charges à la surface du PMMA, il est possible d'adapter ces paramètres pour réduire le pas d'espacement des points de charges successifs afin de former des motifs de charges pseudo-continus.

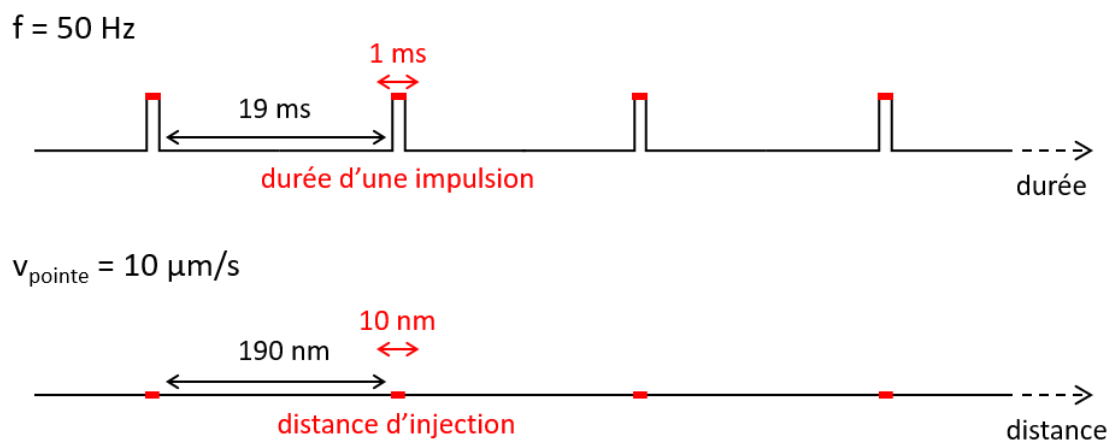


Figure III.12 : Représentation schématique de l'injection de charges sur une ligne avec des impulsions de tensions de 1 ms, à une fréquence de 50 Hz, et une vitesse de déplacement de la pointe de $10 \mu\text{m/s}$. Adapté de [40].

Dans notre cas, les paramètres d'injection que nous avons choisis (impulsions d'1 ms à une fréquence de 50 Hz, $v_{\text{pointe}} = 10 \mu\text{m/s}$) fixent le pas d'espacement à $\approx 200 \text{ nm}$. Cette situation est schématisée sur la Figure III.12. Ce pas d'espacement est suffisamment faible pour obtenir des motifs considérés continus¹³.

- Réduction de la consigne d'amplitude d'oscillation de la pointe AFM

¹³ Des images AM-KFM de motifs de charges et des topographies d'assemblées de nanodiamant formées sur ces motifs sont montrées plus loin dans le manuscrit.

Il a été montré précédemment dans l'équipe Nanotech que plus l'amplitude d'oscillation de la pointe lors de l'injection est faible, plus le potentiel de surface relevé sur le motif de charges injecté est élevé [40]. Cette amplitude d'oscillation effective dépend de l'amplitude d'oscillation de consigne fixée par l'utilisateur, d'une part, et de l'amplitude des impulsions de tension, d'autre part. En effet, sous l'application d'une impulsion de tension, la pointe ressent une force attractive et se rapproche de la surface, entraînant une réduction de l'amplitude d'oscillation de la pointe par rapport à l'amplitude d'oscillation de consigne. Pour compenser ce rapprochement, le scanner piézoélectrique relève la pointe afin de rétablir la distance pointe-échantillon définie initialement [40]. Cette correction en z est de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres, et augmente avec l'amplitude de la tension d'injection. De plus, cette compensation perdure pendant plusieurs dizaines de millisecondes après la fin d'une impulsion. Des travaux précédents ont montré qu'une réduction de l'amplitude d'oscillation de consigne de 80 % lors de l'injection permet de limiter fortement cette variation de la distance pointe-échantillon [40]. Dans ces conditions, l'amplitude d'oscillation est similaire peu importe la tension d'injection des impulsions, et elle est faiblement affectée par le déclenchement ou l'arrêt des impulsions de tension.

Compte-tenu de ces résultats, nous avons choisi d'effectuer toutes les injections réalisées dans le cadre de cette thèse avec une réduction de *setpoint* de 80 %, afin d'appliquer des impulsions de tension dans des conditions (amplitude d'oscillation et distance pointe-échantillon) similaires peu importe la tension d'injection, et d'injecter le plus de charges possibles sur un motif donné.

III.2.3.3 Caractérisation des motifs de charges par AM-KFM

- Principe de fonctionnement

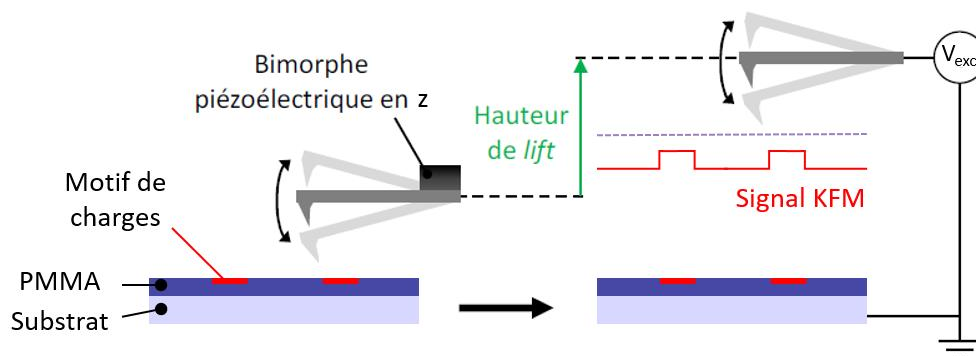


Figure III.13 : Schéma du principe de fonctionnement du mode AM-KFM. La topographie de la surface est enregistrée en mode contact intermittent lors du premier passage (à gauche) puis la pointe est relevée d'une hauteur de *lift* lors du second passage pour balayer de nouveau la surface sous excitation électrique (à droite).

Le mode AM-KFM repose sur un principe de double passage (un passage étant un aller/retour de la pointe sur une même ligne) de la pointe au-dessus de la surface de l'échantillon, représenté sur la Figure III.13. Lors du premier passage, la topographie est réalisée en mode contact intermittent. Lors du second passage sur la même ligne de balayage,

la pointe est relevée à une hauteur de *lift* (quelques dizaines de nanomètres) sous excitation électrique afin de mesurer le potentiel de surface. Durant ce passage, l'excitation mécanique de la pointe utilisée en mode contact intermittent n'est pas appliquée. A la place, la pointe reproduit les variations topographiques enregistrées lors du premier passage pour s'en affranchir. La pointe étant relevée d'une certaine hauteur de *lift*, l'hypothèse est faite qu'elle est alors principalement sensible aux forces électriques mais que les autres forces sont négligeables (notamment car la surface de PMMA présente de faibles variations topographiques). Cela présuppose en revanche que les forces électriques possèdent une portée suffisante pour interagir avec la pointe à la hauteur de *lift* choisie. L'influence de la hauteur de *lift* sur les motifs de charges a fait l'objet de plusieurs études dans notre équipe [40], [57] et sera détaillée plus bas. Dans le cadre de nos travaux, la hauteur de *lift* a été fixée à 50 nm et les caractérisations de potentiels de surface ont été réalisés à l'air ambiant en salle blanche (à une température de 21 °C et avec un taux d'humidité de 50 %).

- Mesure du potentiel de surface

La tension V_{exc} appliquée à la pointe en déplacement lors du second passage peut être décomposée en la somme de deux composantes : une composante continue V_{DC} ajustable et une composante alternative V_{AC} avec la même pulsation ω que la pulsation mécanique utilisée lors du premier passage en mode contact intermittent. Le potentiel d'excitation V_{exc} est décrit par l'équation :

$$V_{exc} = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (III.1)$$

Pour déterminer le potentiel de surface d'un motif de charges, il est nécessaire d'ajuster la composante V_{DC} de manière à annuler les oscillations électriques.

Soit ΔV la différence de potentiel entre la pointe et la surface de l'échantillon. Tant que les dimensions de la pointe sont considérées comme petites devant celles de la zone étudiée, on peut modéliser électriquement le système pointe-surface par une capacité C possédant une énergie U tel que :

$$U = \frac{1}{2} C \Delta V^2 \quad (III.2)$$

La force électrique exercée sur la pointe dépend de la distance pointe-échantillon, selon :

$$F_{\text{électrique}} = -\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2 \quad (III.3)$$

avec :

$$\Delta V = V_{\text{pointe}} - V_{\text{échantillon}} \quad (III.4)$$

Soient ϕ_{pointe} et ϕ_{ech} les travaux de sortie à l'air respectifs de la pointe et de l'échantillon. Les potentiels associés peuvent être exprimés comme :

$$V_{pointe} = V_{exc} + \frac{\Phi_{pointe}}{e} \quad (III.5)$$

$$V_{éch} = V_{charges} + \frac{\Phi_{éch}}{e} \quad (III.6)$$

où $V_{charges}$ représente le potentiel de surface des charges injectées dans le substrat (c'est-à-dire le potentiel de surface du motif de charges à déterminer), et e la charge de l'électron. L'équation (III.2) peut alors être réécrite selon :

$$F_{électrique} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} \left((V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges}) + V_{AC} \sin(\omega t) \right)^2 \quad (III.7)$$

avec V_{CPD} le potentiel de différence de contact entre la pointe et l'échantillon, considérée constante sur toute la surface :

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_{pointe} - \Phi_{éch}}{e} \quad (III.8)$$

En remplaçant V_{CPD} par son expression dans (III.7), on peut exprimer la force électrique exercée sur la pointe en distinguant les trois composantes suivantes :

$$F_{DC} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} \left((V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges})^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right) \quad (III.9)$$

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial Z} \left((V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges}) \cdot V_{AC} \sin(\omega t) \right) \quad (III.10)$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial Z} (V_{AC}^2 \cos(2\omega t)) \quad (III.11)$$

La composante F_{DC} n'engendre qu'une déflexion statique du bras de levier lors du second passage en mode AM-KFM. Les composantes F_{ω} et $F_{2\omega}$ induisent des oscillations respectivement à la fréquence de travail (ω) et sa seconde harmonique (2ω) – cette dernière peut donc être négligée. En revanche, la composante F_{ω} contribue à l'oscillation de la pointe car sa pulsation est proche de la pulsation de résonance de la pointe ω_0 . D'après l'équation (III.10), cette composante peut être annulée lorsque V_{DC} satisfait à la condition suivante :

$$V_{DC} = V_{charges} - V_{CPD} \quad (III.12)$$

En annulant la composante alternative F_{ω} de la force électrique exercée sur la pointe, on peut déterminer le potentiel de surface du motif $V_{charges}$. Un amplificateur à détection synchrone détecte la composante F_{ω} et la modifie à l'aide d'une boucle de rétroaction de tension. L'amplificateur ajuste la tension d'excitation continue V_{DC} jusqu'à annuler les oscillations de la pointe générées par F_{ω} . La tension V_{DC} est alors connue, et satisfait la condition de l'équation (III.12). La cartographie de la valeur V_{DC} est reconstituée en répétant l'opération par balayage de la surface de l'échantillon avec la pointe AFM.

Sur le PMMA non chargé, soit en dehors du motif de charges, $V_{charges} = 0$. D'après l'équation (III.12), $V_{DC} = -V_{CPD}$. Sur le PMMA chargé après injection d'un motif, $V_{charges} \neq 0$. Le potentiel de surface $V_{charges}$ est obtenu en comparant les valeurs du potentiel V_{DC} hors et sur motif de charges : la mesure KFM est donc une mesure relative. Le terme V_{CPD} est annulé par soustraction de la valeur de V_{DC} hors motif à celle sur celui-ci. La cartographie du potentiel de surface $V_{charges}$ est reconstruite à partir de celle de V_{DC} .

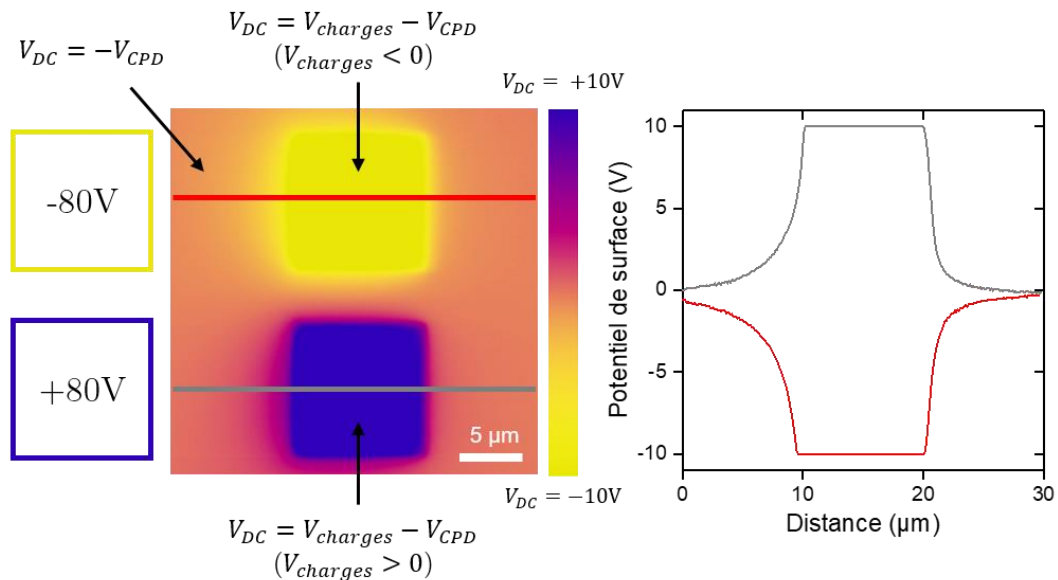


Figure III.14 : Cartographie de V_{DC} par AM-KFM de deux carrés de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ injectés par AFM avec une tension de consigne de ± 80 V dans une couche de PMMA de 25 nm sur substrat SiO_2/Si . Le carré du haut (resp. bas) est chargé négativement (resp. positivement) et le potentiel de surface mesuré est de -10 V (resp. +10 V). La mesure est saturée à cause des potentiels élevés.

L'exemple donné sur la Figure III.14 illustre le principe de fonctionnement décrit ici dans le cas d'un motif composé de deux carrés de 10 µm de cotés et de polarité opposée.

Deux limitations ou artefacts doivent être pris en compte lors d'une mesure AM-KFM : la saturation du potentiel de surface mesuré, et le moyennage des potentiels de surface pour des motifs de petites dimensions.

- Saturation de la mesure du potentiel de surface

L'électronique de l'AFM limite à ± 10 V la valeur de la tension V_{DC} qui peut être ajustée par la boucle de rétroaction. Pour des motifs de charges avec un potentiel de surface élevé et supérieur à 10 V (en valeur absolue), la mesure de V_{DC} est saturée à cause de cette limitation et la valeur du potentiel de surface $V_{charges}$ affichée est donc inexacte puisque sous-estimée [54]. C'est le cas de l'exemple montré sur la Figure III.14.

- Effets de moyennage

La mesure AM-KFM est influencée directement par la hauteur de *lift* choisie. Le modèle de capacité décrivant le système pointe-surface décrit par l'équation (III.2) est simplifié et néglige des interactions multiples entre le cône et l'apex de la pointe, le bras de levier et la surface de l'échantillon [53]. Ces interactions sont à l'origine de capacités « secondaires » qui génèrent des erreurs sur la mesure AM-KFM. Les cartographies de potentiel réalisées sont moyennées : bien qu'étant localisée directement au-dessus du motif de charges à imager, la pointe n'enregistre pas seulement le signal provenant de la distribution de potentiel à cet emplacement mais également le signal de la surface adjacente [58]. Cet effet de moyennage engendre une sous-estimation des valeurs de potentiels de surface et une perte de résolution latérale lorsque la surface de PMMA non chargée est largement supérieure à celle du motif, et que la hauteur de *lift* augmente [40]. Dans le cas de motifs de charges avec une alternance de zones chargées et non chargées proches, et un fort contraste de potentiel de surface, les potentiels mesurés sur les motifs reflètent mal les valeurs réelles. Une hauteur de *lift* trop élevée accentue les effets de moyennage tandis qu'une hauteur trop faible peut ajouter des contributions d'autres forces que les forces électriques et affecter davantage encore la mesure [40], [53], [57]. Il a été montré précédemment dans l'équipe que fixer la hauteur de *lift* à 50 nm constitue un bon compromis, c'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser cette même hauteur pour toutes les cartographies AM-KFM effectuées et présentées dans ce manuscrit [40]. Pour évaluer l'influence de certains paramètres expérimentaux, nous comparerons les potentiels de surface plutôt que de se référer directement aux valeurs de potentiel de surface relevées par AM-KFM.

III.2.4 Forces impliquées dans l'assemblage de nano-particules colloïdales

Les nano-particules colloïdales sont soumises à plusieurs forces lorsqu'elles se trouvent en dispersion dans un solvant. Les forces inter-particulaires (forces de van der Waals, de répulsion entre doubles couches électriques) et les forces d'interactions avec le milieu de dispersion (forces de frottement visqueux, forces associées au mouvement Brownien) [40], [59] sont dites « diffusives ». Elles déterminent la stabilité de la dispersion colloïdale.

La mise en contact de l'échantillon avec la dispersion colloïdale de nano-particules lors de l'étape de développement ajoute la contribution de forces électriques générées par les motifs de charges. Celles-ci conduisent à l'assemblage électrostatique des nano-particules sur les motifs lorsqu'elles sont attractives et surpassent les autres forces présentes en solution. La surface non chargée du substrat génère également des forces (détaillées plus loin) qui engendrent une adsorption non-sélective de nano-particules sur PMMA hors motif [54].

III.2.4.1 Forces électriques générées par le motif de charges

L'interaction des nano-particules avec les motifs de charges dépend de leur nature, de leur taille et du solvant de dispersion. Les motifs de charges génèrent un champ électrique à l'origine d'une force électrique globale $F_{\text{électrique}}$ exercée sur des nano-particules chargées et/ou polarisables. Elle peut être développée sous la forme [60]:

$$\mathbf{F}_{\text{électrique}} = Q\mathbf{E} + (\mathbf{p} \cdot \nabla)\mathbf{E} + \dots \quad (\text{III.13})$$

où Q représente la charge effective de la nano-particule et \mathbf{p} son moment dipolaire effectif [61]. L'équation (III.13) est valable dans l'approximation diélectrophorétique, en considérant que les variations spatiales du champ électrique sont largement supérieures aux dimensions des nano-particules et que les contributions multipolaires d'ordre supérieur sont négligeables [61], [62]. La force électrique $\mathbf{F}_{\text{électrique}}$ peut être décomposée en deux forces distinctes : la force électrophorétique (\mathbf{F}_{EP}) et la force diélectrophorétique (\mathbf{F}_{DEP}).

- La force électrophorétique

La force électrophorétique (ou force de Coulomb) exercée sur une nano-particule de charge effective Q est donnée par la relation :

$$\mathbf{F}_{EP} = Q\mathbf{E} \quad (\text{III.14})$$

Elle ne dépend donc que de la charge des nano-particules et du champ électrique généré par le motif de charges. Elle est attractive dans le cas où la charge des nano-particules possède une polarité de signe opposé au motif de charges, et répulsive lorsqu'elles sont du même signe. Elle est d'autant plus importante que la charge effective de la nano-particule est élevée et que le champ électrique est fort (en valeurs absolues).

La charge effective des nano-particules provient de la présence d'ions à leur surface, suite à l'ionisation de leurs groupements chimiques de surface ou à l'adsorption de molécules chargées ou d'ions présents dans le milieu de dispersion [63]. Le nuage ionique ainsi formé autour des nano-particules est composé de deux couches électriques : la couche « de Stern » compacte composée d'ions adsorbés à la paroi et la couche « de Gouy-Chapmann » (« diffuse ») dans laquelle les ions sont mobiles. C'est cette double couche électrique qui contrebalance la charge nette des nano-particules. Sous l'action de la force électrophorétique générée par le champ électrique, la double couche électrique se déplace avec la nano-particule qu'elle entoure, mais de manière légèrement désynchronisée. Ce décalage crée un plan de cisaillement entre la couche ionique fixe et la couche mobile. Le potentiel au niveau de ce plan est appelé potentiel zêta ζ et est associé à la charge de surface effective Q d'une nano-particule de rayon R_{NP} , selon la relation :

$$\zeta = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{sol}R_{NP}} \quad (\text{III.15})$$

avec ϵ_{sol} la permittivité relative (ou constante diélectrique) du solvant de dispersion.

Le potentiel zêta est généralement déterminé indirectement, en mesurant la mobilité électrophorétique des nano-particules puis en appliquant un modèle électrocinétique adapté comme celui de Hückel (pour des petites nano-particules dans un milieu non polaire) ou de Smoluchowski (pour un diamètre > 20 nm, dans un milieu polaire) [64]. L'évaluation du

potentiel zêta permet alors d'estimer la charge surfacique effective des nano-particules, et par suite, la valeur de la force électrophorétique.

- La force diélectrophorétique

Le second terme dans l'expression (III.13) de la force électrique $F_{\text{électrique}}$ est associé à la force diélectrophorétique F_{DEP} . Celle-ci décrit l'interaction entre un champ électrique externe non uniforme E et une nano-particule diélectrique polarisable, selon [61]:

$$F_{DEP} = (\mathbf{p} \cdot \nabla) E \quad (\text{III.16})$$

Elle dépend d'une part de la polarisabilité des nano-particules, et d'autre part de la présence de zones de forts gradients de champs. Aucun piégeage de nano-particules par force diélectrophorétique ne peut avoir lieu dans le cas d'un champ homogène spatialement.

La polarisabilité représente la capacité de réponse d'un dipôle soumis à un champ électrique. Le moment dipolaire est d'autant plus élevé que la nano-particule est polarisable. Cette polarisabilité dépend (i) de la capacité de déformation du nuage électronique des atomes qui composent la nano-particule (polarisabilité électronique), (ii) des interactions dipôle-dipôle de ces mêmes atomes (polarisabilité d'orientation, ou dipolaire), et (iii) de la double couche électrique de la nano-particule (polarisabilité ionique, ou atomique) [65], [66].

La polarisabilité (macroscopique) d'une nano-particule sphérique est reliée à sa constante diélectrique (microscopique) à travers la relation de Clausius-Mossotti [67]. Dans le cas de nano-particules sphériques de rayon R_{NP} , le moment dipolaire effectif \mathbf{p} peut s'écrire comme [68] :

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_{sol}R_{NP}^3 \text{Re}\{f_{CM}\} \mathbf{E} \quad (\text{III.17})$$

avec $\text{Re}\{f_{CM}\}$ la partie réelle du facteur de Clausius-Mossotti f_{CM} défini comme [68]:

$$f_{CM} = \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_{sol}}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_{sol}} \quad (\text{III.18})$$

où ϵ_{NP} et ϵ_{sol} sont les permittivités complexes des nano-particules et du solvant de dispersion, de la forme :

$$\underline{\epsilon}_{NP,sol} = \epsilon_{NP,sol} - i \frac{\sigma_{NP,sol}}{\omega} \quad (\text{III.19})$$

et $\epsilon_{NP,sol}$ représente la permittivité relative des nano-particules et du solvant, $\sigma_{NP,sol}$ la conductivité du milieu, et ω la pulsation du champ électrique.

En intégrant les expressions (III.17) et (III.18) dans celle de la force diélectrophorétique, on en déduit que¹⁴ [68] :

$$\mathbf{F}_{DEP} = 2\pi\epsilon_{sol}R_{NP}^3 \operatorname{Re} \left\{ \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_{sol}}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_{sol}} \right\} \nabla |\mathbf{E}|^2 \quad (\text{III.20})$$

Une première conclusion est donc que l'action de la force diélectrophorétique dépend du signe et de la valeur du facteur de Clausius-Mossotti, donc de la permittivité des nano-particules par rapport à celle du milieu de dispersion. Ainsi, les nano-particules de permittivité plus élevée que celle du solvant sont attirées vers les zones de forts champs (diélectrophorèse positive), tandis que si leur permittivité est plus petite que celle du solvant, elles sont repoussées par les maxima de champ électrique (diélectrophorèse négative). En revanche si les permittivités des nano-particules et du solvant sont égales, alors les nano-particules ne sont pas polarisables et aucune force diélectrophorétique ne s'exerce sur elle. Enfin, la force diélectrophorétique est largement dépendante de la taille des nano-particules et d'autant plus importante que les nano-particules sont grandes (dépendance en R_{NP}^3).

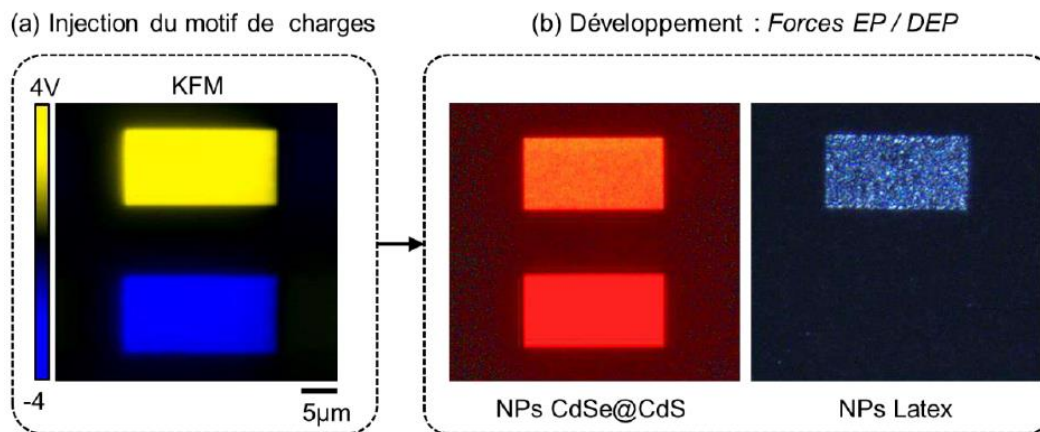


Figure III.15 : (a) Image de cartographie de potentiel de surface d'un motif de charges composé de deux rectangles de polarités opposées : en haut (resp. bas) chargé positivement (resp. négativement), avec un potentiel de surface positif (resp. négatif). (b) Résultats d'assemblages de deux types de nano-particules sur le motif de charges présenté : image de microscopie optique de luminescence d'une assemblée de boîtes quantiques de CdSe/CdS de 25 nm non chargées (gauche) et image optique en champ sombre d'une assemblée de nano-particules de latex de 100 nm chargées négativement (droite). (a-b) Issus de [53].

La Figure III.15 est issue de la thèse de Laurianne Teulon [53] effectuée dans notre équipe et illustre l'action des forces électrophorétiques et diélectrophorétiques sur l'assemblage de nano-particules avec un motif de charges composé de deux rectangles de même amplitude de tension mais de polarités opposées. Les nano-particules semi-conductrices de CdSe/CdS

¹⁴ Cette expression n'est valable que dans l'approximation diélectrophorétique et pour des nano-particules sphériques composées d'un matériau diélectrique. Une formule plus complexe peut être considérée selon la forme des nano-particules, et la composition des particules et du milieu [68]–[70].

diluées dans l'hexane ont une charge de surface quasiment neutre et sont assemblées sur les deux rectangles indépendamment de leur polarité, tandis que les nano-particules de latex chargées négativement dispersées dans l'éthanol sont assemblées seulement sur le motif chargé positivement. Dans le premier cas l'assemblage des nano-particules non chargées dans un solvant non polaire est dû principalement à la force diélectrophorétique. Dans le second cas c'est la force électrophorétique qui conduit à l'assemblage des nano-particules chargées dans un solvant polaire.

III.2.4.2 Forces générées par la surface de PMMA non chargée

Des forces générées par la surface de PMMA non chargée peuvent également attirer et piéger des nanodiamants lors de l'étape de développement et ainsi dégrader la sélectivité des assemblages. Deux de ces forces sont présentées ici.

- La force image

La force image F_{image} exercée par la surface de PMMA sur une nano-particule de rayon R_{NP} et de charge Q dans un solvant de dispersion de permittivité relative ϵ_{sol} est donnée par la relation [68] :

$$F_{image} = K \frac{QQ'}{16\pi\epsilon_{sol}R_{NP}^2} \quad (III.21)$$

avec $K > 0$ un facteur de correction (introduit lorsque les permittivités relatives du solvant des nano-particules sont différentes) à calculer numériquement, dépendant des permittivités des nano-particules, du solvant et du PMMA.

Q' représente la charge image induite dans le PMMA. Elle est définie par les permittivités relatives du solvant et du PMMA :

$$Q' = \left(\frac{\epsilon_{PMMA} - \epsilon_{sol}}{\epsilon_{PMMA} + \epsilon_{sol}} \right) Q \quad (III.22)$$

D'après (III.21) et (III.22), la force image est non nulle si la nano-particule est chargée, et elle est attractive dans le cas où $\epsilon_{PMMA} < \epsilon_{sol}$ (et répulsive dans le cas contraire). La permittivité relative du PMMA déposé sous forme de couche minces par enduction centrifuge est estimée entre 2 et 10 dans la littérature [71]–[73]. Nous évaluerons ultérieurement la force image dans le cas où les nano-particules sont des nanodiamants (cf. §III.3.2).

- La force de van der Waals

La force de van der Waals est d'origine électrostatique et dépend de la morphologie des surfaces ou objets en interaction. La force de van der Waals exercée entre une surface plane de PMMA non chargée et une nano-particule sphérique de rayon R_{NP} située à une distance $d \ll R_{NP}$ s'exprime comme [66] :

$$F_{vdW,PMMA/NP} = -\frac{R_{NP}A}{6d^2} \quad (\text{III.23})$$

où A est la constante de Hamaker du système, approximée par :

$$A \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_{sol}}{\epsilon_{NP} + \epsilon_{sol}} \right) \left(\frac{\epsilon_{PMMA} - \epsilon_{sol}}{\epsilon_{PMMA} + \epsilon_{sol}} \right) \quad (\text{III.24})$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et ϵ_{NP} , ϵ_{sol} et ϵ_{PMMA} les constantes diélectriques de la nano-particule, du solvant et du PMMA. La valeur de la constante de Hamaker est typiquement de l'ordre de $\approx 10^{-19}$ - 10^{-21} J [74]. L'action de la force de van der Waals dépend du signe de la constante de Hamaker : elle est attractive si $\{\epsilon_{NP} > \epsilon_{sol} \text{ et } \epsilon_{PMMA} > \epsilon_{sol}\}$ ou $\{\epsilon_{NP} < \epsilon_{sol} \text{ et } \epsilon_{PMMA} < \epsilon_{sol}\}$, et répulsive autrement. Elle sera évaluée plus tard également dans le cas de l'assemblage de nanodiamants.

Le signe et l'intensité de la force image et de la force de van der Waals exercées par la surface de PMMA hors motif de charges sur les nano-particules dépendent des constantes diélectriques du PMMA, du solvant de dispersion et des nano-particules. La contribution de ces forces lors du développement est difficile à évaluer si l'une de ces valeurs est inconnue, et que les facteurs K et A ne peuvent pas être déterminés. L'influence de ces forces sur le dépôt non sélectif de nanodiamants spécifiquement est discuté dans la partie suivante.

III.3 Application de la nanoxérographie-AFM à l'assemblage de nanodiamants colloïdaux

III.3.1 Stratégie d'assemblage des nanodiamants

Comme évoqué dans le cahier des charges relatif à l'assemblage dirigé de nanodiamants (cf. §III.1.4), nous cherchons à obtenir des assemblées :

- 1) Avec un nombre contrôlé et faible de nanodiamants (jusqu'à 1 nanodiamant au minimum),
- 2) Localisées (peu étendues),
- 3) Avec une précision élevée (quelques dizaines ou centaines de nanomètres) sur la position des assemblées,
- 4) Sélectives (peu de nanodiamants hors des assemblées),

Et ce, de manière à pouvoir ensuite assembler un unique nanodiamant ou peu de nanodiamants à une distance de quelques dizaines de nanomètres de nano-antennes optiques.

Les trois premiers critères justifient notre choix d'une injection de charges par AFM (plutôt que par e- μ CP). En particulier, celle-ci permet de topographier la surface avant

injection, ce qui sera essentiel pour aligner précisément le motif de charges avec des nano-antennes lithographiées.

Les deux forces électrostatiques principales (diélectrophorétique et électrophorétique) régissant l'assemblage de nano-particules ont, elles, une influence directe sur les critères 1) et 4). Des assemblées de nano-particules denses et multicouches sont obtenues lorsque la force diélectrophorétique est favorisée par rapport à la force électrophorétique. C'est ce qui a été fait dans les travaux menés ces dix dernières années dans notre équipe du LPCNO (avec les thèses successives de P. Moutet, D. Poirot, L. Teulon et R. Platel) pour, par exemple, développer des marqueurs photoluminescents sécurisés micrométriques [54], [59], [75]–[79]. A l'inverse, pour obtenir des assemblées composées d'un très faible nombre de nano-particules et peu denses (grâce à la répulsion Coulombienne entre nano-particules chargées), la force électrophorétique doit être prépondérante sur la force diélectrophorétique. Maximiser la force électrophorétique rend aussi possible l'utilisation d'une double injection (une combinaison de deux motifs de polarité opposée) améliorant encore la sélectivité des assemblées. Au vu du cahier des charges, il est évident que nous devons minimiser la force diélectrophorétique conduisant à des assemblées denses et multicouches au profit de la force électrophorétique permettant, elle, d'obtenir des assemblées à l'échelle du nanodiamant unique (critère 1), et hautement sélectives (critère 4).

Comme nos objectifs d'assemblages sont très différents de ceux des travaux conduits précédemment dans l'équipe, il sera nécessaire de repenser le choix du substrat et de l'épaisseur de l'électret, et d'adapter les paramètres des étapes d'injection et de développement. Les critères expérimentaux permettant d'assembler des nanodiamants uniques sur des motifs nanométriques sont détaillés ci-après.

III.3.2 Choix et caractéristiques des nanodiamants

- Taille des nanodiamants

Nous avons choisi de travailler avec des nanodiamants colloïdaux chargés de 40 nm de diamètre moyen (indiqué par le fabricant). Il n'est pas souhaitable de travailler avec des nanodiamants de taille plus élevée car :

- i. Cela introduirait une plus grande incertitude sur la position du centre NV dans la matrice diamant (et par suite, du centre NV par rapport à des nano-antennes).
- ii. Il a été montré que la densité d'émetteurs contenus dans les nanodiamants augmente avec le diamètre de ceux-ci [80]–[83] : utiliser une gamme de taille « intermédiaire » ($10 \text{ nm} < d_{\text{ND}} = 40 \text{ nm} < 100 \text{ nm}$) permet de s'assurer de la stabilité des centres NV et de leurs propriétés optiques (compromise lorsque les nanodiamants sont très petits, et les centres NV proches de l'interface) tout en travaillant avec des assemblées d'un émetteur unique ou plus.

Les variations de diamètre d'un ensemble de nano-particules par rapport au diamètre moyen sont caractérisées par la distribution en taille des particules (DTP), représentée en nombre, en volume, ou en intensité selon la technique de mesure. Le coefficient de variation C_v (exprimé en pourcentage) traduit la dispersion d'une DTP et est calculé en divisant l'écart-type de la DTP par sa moyenne. La suspension est monodisperse si $C_v < 10\%$, et polydisperse sinon.

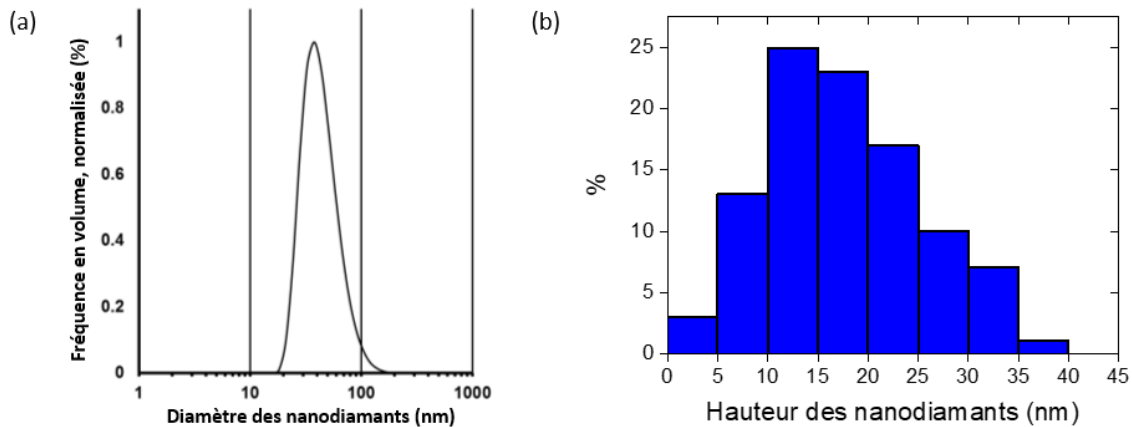


Figure III.16 : (a) DTP en volume normalisée du diamètre des nanodiamants, telle que mesurée par DLS à partir d'une dispersion non diluée. Image issue de la fiche technique publiée par Adamas Nanotechnologies[®]. (b) DTP en nombre de la hauteur en z des nanodiamants, basée sur l'analyse d'images AFM. Image reproduite d'après [84] pour une meilleure lisibilité.

La Figure III.16(a) montre la DTP en volume des nanodiamants pour une dispersion commerciale de concentration $C_0 = 2,27 \cdot 10^{14}$ NDs/mL non diluée, mesurée par DLS¹⁵ (diffusion dynamique de la lumière) et communiquée par Adamas Nanotechnologies[®]. Elle correspond ici à un diamètre moyen des nanodiamants de 40 nm tel qu'indiqué par le fabricant. Le coefficient de variation C_v n'est pas connu. D'après la Figure III.16(a), le diamètre des nanodiamants en dispersion semble être compris entre 20 et 110 nm environ. Sur cette courbe de la DTP en volume, les grandes nano-particules sont représentées avec plus de poids que les petites, puisqu'il s'agit d'une fonction cubique de la taille des particules. La fiche technique associée à cette dispersion de nanodiamants ne contient pas d'autres informations sur la morphologie ou la taille des nanodiamants.

Lorsque nous avons demandé au fabricant des informations complémentaires concernant la distribution en taille des nanodiamants, nous avons été renvoyé à la lecture de la référence [84]. Nous avons reproduit sur la Figure III.16(b) un histogramme issu de cette publication et

¹⁵ La DLS est une méthode de granulométrie optique qui permet de mesurer des tailles de particules sur une gamme comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres. La DTP obtenue par DLS est une distribution en intensité, convertie en une distribution en volume *via* la théorie de Mie. Il s'agit donc d'une méthode de mesure indirecte d'ensemble, reposant sur une modélisation mathématique du phénomène physique impliqué dans la mesure.

représentant la DTP en nombre des nanodiamants. Des images de topographies AFM des nanodiamants ont été analysées pour associer à chaque hauteur de nanodiamant (mesurée selon z) une occurrence (le nombre de nanodiamants ayant cette hauteur) et construire cet histogramme. Comme énoncé clairement dans le commentaire de cette figure dans la référence [84], ces valeurs sont vraisemblablement inférieures à la taille réelle. La hauteur des nanodiamants dispersés à la surface des échantillons étudiés semble être en moyenne de ≈ 15 - 20 nm, bien inférieure aux 40 nm mesurés par DLS pour des nanodiamants en dispersion et annoncés dans la fiche technique. Le fabricant constate cette différence sans avancer d'explication.

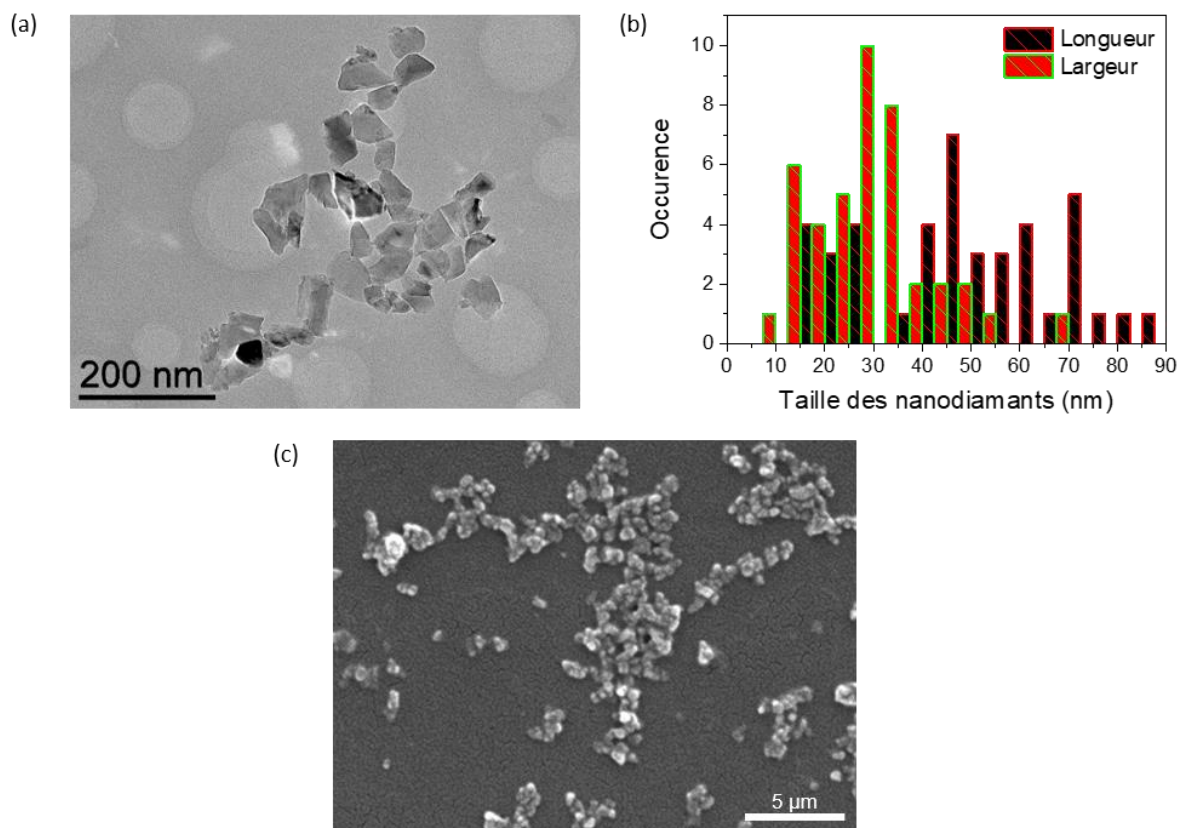


Figure III.17 : (a) Image MET de nanodiamants colloïdaux dilués dans l'éthanol à une concentration $C_0/100$. Image réalisée par Louis Vaure. (b) DTP des nanodiamants d'après l'image (a). Les nanodiamants sont assimilés à des ellipsoïdes dont les valeurs du grand axe (longueur, en noir) et petit axe (largeur, en rouge) ont été relevées. (c) Image MEB de nanodiamants colloïdaux dilués dans l'éthanol à une concentration $C_0/100$ et dispersés sur un substrat SiO_2/Si . Image réalisée par François Guérin.

Nous avons procédé à la mesure de la DTP en nombre des nanodiamants pour éclaircir ce point. Nous avons employé deux méthodes permettant d'observer la forme des nanodiamants et d'évaluer leur taille en analysant des images prises par un microscope (MET ou MEB).

L'image MET de la Figure III.17(a) a été réalisée par Louis Vaure (LPCNO) à partir d'une goutte de la dispersion de nanodiamants diluée dans l'éthanol à une concentration $C_0/100$. Nous constatons que la forme des nanodiamants est irrégulière. La DTP a été estimée en assimilant les nanodiamants à des ellipsoïdes, et en relevant les valeurs de leur grand axe

(longueur) et petit axe (largeur). En raison du temps d'imagerie et de traitement d'images, le nombre de particules analysées est plus faible que pour les méthodes de mesures indirectes. Nous supposons que l'échantillon est représentatif de l'ensemble de la dispersion.

Les résultats sont représentés sur la Figure III.17(b) et correspondent à l'analyse de 42 nanodiamants. La longueur moyenne est de $48,4 \pm 19,5$ nm avec un coefficient de variation $C_v = 40,23$ %, et la largeur moyenne est de $27,9 \pm 12,4$ nm avec $C_v = 44,43$ %. Ces résultats concordent avec la donnée fabricant de 40 nm par DLS. Nous constatons que les nanodiamants sont cependant très polydisperses.

Pour une raison inconnue, il semble donc que la hauteur des nanodiamants mesurée par AFM par le fabricant est deux fois plus petite que le diamètre déduit de mesures DLS et de l'analyse d'une image MET. La DTP des nanodiamants sur les assemblées est évaluée par AFM ultérieurement, dans la section §III.4.2.

La Figure III.17(c) montre une image MEB réalisée par François Guérin (LPCNO) sur un substrat SiO_2/Si (sans PMMA) après dépôt d'une goutte de la dispersion de nanodiamants diluée à $C_0/100$ dans l'éthanol. Cet exemple correspond à l'arrangement de nanodiamants retrouvé majoritairement sur la surface. Les nanodiamants forment des agrégats et très peu sont isolés. Aussi, la morphologie des nanodiamants est telle qu'il est difficile de distinguer deux nanodiamants collés d'un nanodiamant unique de forme non sphérique. Ces deux raisons peuvent contribuer en partie à expliquer la surestimation de la taille moyenne des nanodiamants mesurée par MET (si deux petits nanodiamants ont été pris pour un seul nanodiamant plus grand d'épaisseur non homogène) ou par DLS. La qualité des images MEB à différents emplacements de l'échantillon ne permet pas de mesurer la DTP des nanodiamants.

- Charge des nanodiamants

Nous avons choisi des nanodiamants chargés afin qu'ils soient sensibles à la force électrophorétique. D'après le fabricant, les nanodiamants colloïdaux sont dispersés dans de l'eau déionisée (EDI) et présentent des groupements carboxyles (COOH) en surface. Leur charge de surface est négative, caractérisée par un potentiel zêta $\zeta < -30$ mV.

Une augmentation de la charge Q des nanodiamants colloïdaux induit une répulsion Coulombienne plus forte entre ceux-ci. Cela se traduit par une distance minimale non nulle entre les nanodiamants assemblés sur un motif de charges, et par leur effet répulsif sur les nanodiamants dispersés dans le solvant. D'après l'équation (III.15), la charge effective des nano-particules est proportionnelle à la permittivité relative du solvant de dispersion ϵ_{sol} . L'utilisation d'un solvant polaire permet d'une part d'augmenter la charge effective des nanodiamants et l'action de la force électrophorétique, et d'autre part de minimiser la force diélectrophorétique. La polarité du solvant influence également l'amplitude et la portée du champ électrique généré par le motif de charge. Il a été montré que ce champ électrique est écranté par les molécules des solvants fortement polaires. Cet effet est modéré dans le cas où

le solvant de dispersion est un alcool (isopropanol ou éthanol), et très important dans le cas de l'eau [40].

Pour ces deux raisons, nous avons choisi de diluer la dispersion de nanodiamants dans de l'éthanol, de permittivité relative $\epsilon_{sol=EtOH} \approx 24,3$ [85]. Nous avons mesuré par DLS une mobilité électrophorétique $\mu \approx 5,37 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ des nanodiamants en dispersion dilués dans l'éthanol à une concentration $C_0/100$. D'après le modèle de Hückel, cela correspond à un potentiel zêta $\zeta \approx -40,18 \text{ mV}$. La dispersion ainsi diluée est toujours chargée négativement, et peut être considérée comme stable ($\zeta > |30| \text{ mV}$).

En conséquence de ces choix, d'après les équations (III.21) et (III.22) les nanodiamants chargés sont influencés par la force image. Puisque ϵ_{PMMA} est compris entre 2 et 10, $\epsilon_{PMMA} < \epsilon_{EtOH}$ ce qui signifie que la force image est attractive [71]–[73]. Elle contribue au dépôt de nanodiamants en dehors des motifs de charges et diminue la sélectivité des assemblages. Concernant la force de van der Waals entre le PMMA non chargé et les nanodiamants, son action dépend de la valeur de la permittivité relative des nanodiamants colloïdaux. D'après les équations (III.23) et (III.24), puisque $\epsilon_{PMMA} < \epsilon_{EtOH}$ alors la force de van der Waals sera attractive si l'inégalité $\epsilon_{ND} < \epsilon_{EtOH}$ est vérifiée, contribuant également au dépôt non-sélectif de nanodiamants sur le PMMA non chargé. Or ce point est particulièrement difficile à éclaircir.

La permittivité du diamant massif est de 5,7-5,87 [86]. Les valeurs de permittivité des nanodiamants reportées dans la littérature diffèrent largement selon leur méthode de fabrication et leur taille [87], [88]. La différence de permittivité entre des nanodiamants et détonation et des diamants synthétiques broyés est attribuée aux groupes fonctionnels de surface des nanodiamants de détonation, et dont les effets sont dominants par rapport aux propriétés du cœur [88], [89]. La mesure de la permittivité d'une solution d'eau contenant 10 à 20 % de nanodiamants de détonation en suspension a abouti à des valeurs variables mais extrêmement élevées de 10^5 - 10^6 (bien supérieures aux valeurs sur poudre sèche, et à celle pour l'eau seule ≈ 80) [86]. Des mesures réalisées sur des mélanges de poudre de diamant synthétique et de solvants polaires tels que $\epsilon_{diamant} < \epsilon_{sol}$ ont confirmé cette tendance, alors que l'ajout de microdiamants aurait dû provoquer une diminution de la permittivité du mélange [90]. Cette évolution a été attribuée à l'interaction physique des molécules polaires avec la poudre de diamant, et dépendrait également de la dispersion en taille de la poudre [90]. Certaines propriétés des nanodiamants ne sont donc encore que partiellement comprises, et il est difficile d'évaluer la part du dépôt non-sélectif de nanodiamants qui est due à la force de van der Waals. Cependant, les observations d'images AFM d'assemblées peuvent nous renseigner sur le sujet.

La Figure III.18 montre un résultat d'assemblage de nanodiamants colloïdaux dispersés dans de l'éthanol sur un motif de charges composé de deux carrés de polarités opposées (avec saturation de la mesure du potentiel de surface). Comme expliqué dans la section §III.2.3.2, les carrés chargés sont pseudo-continus car composés d'une série de points de charges

rapprochés (pas d'espacement de 200 nm). On observe que les nanodiamants sont assemblés de manière peu compacte sur le motif chargé positivement tandis que le motif chargé négativement est exempt de nanodiamants. Les points de charges sont suffisamment rapprochés pour que le fond joue un rôle répulsif.

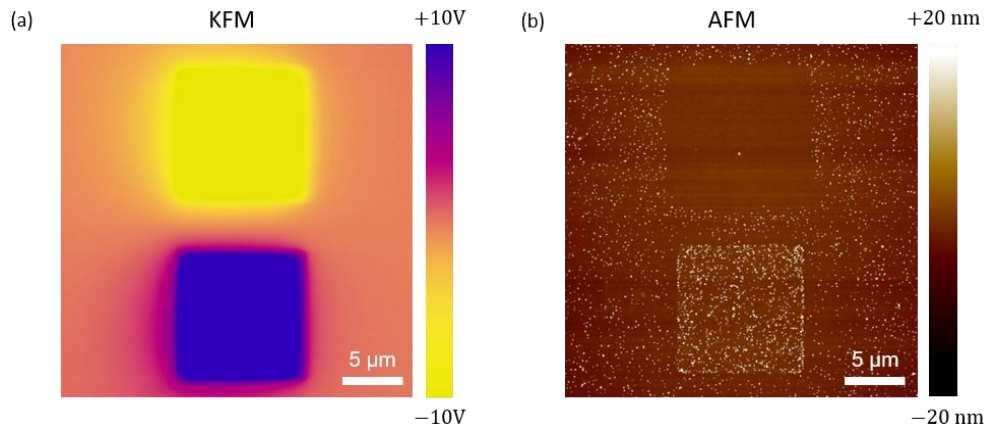


Figure III.18 : (a) Image KFM de deux carrés de polarités opposées. (b) Image AFM d'une assemblée de nanodiamants après développement sur le motif de charges en (a).

Ces résultats confirment que l'assemblage est conduit par la force électrophorétique, dominant largement la force diélectrophorétique. Des nanodiamants résiduels sont visibles tout autour des motifs de charges. Cette adsorption non sélective est attribuée *a minima* à la force image.

L'adsorption non sélective de nanodiamants en dehors des motifs de charges est problématique et devra être compensée par des procédés d'injection et de développement appropriés, présentés plus tard dans ce chapitre.

III.3.3 Choix et caractéristiques du substrat

Le substrat constituant la contre-électrode peut être conducteur ou semi-conducteur. Les assemblages par nanoxérographie sont généralement réalisés dans notre équipe sur des substrats de référence en silicium dopé P à 10^{16} atomes/cm³ [40]–[43], [53], [54], [76]–[78], [91], [92], et plus récemment sur substrat ITO. L'injection de charges dans des échantillons de type PMMA/wafer de silicium a été étudiée depuis plusieurs années pour l'application à la nanoxérographie-AFM [40], [45], [53], [54]. Or, l'injection de charges dans un matériau électret est dépendante non seulement des caractéristiques de celui-ci, mais également de la nature de la contre-électrode [40], [93]–[99].

L'objectif de cette thèse est d'assembler des nanodiamants par nanoxérographie-AFM sur des substrats nano-structurés, pour étudier le couplage des centres NV (contenus dans les assemblées de nanodiamants) avec des nano-antennes de silicium. En raison du délai de

fabrication des substrats nano-structurés et de leur nombre limité, cet objectif principal a été découpé en deux sous-étapes¹⁶ :

(i) l'élaboration d'un protocole expérimental permettant d'assembler un nombre choisi de nanodiamants et/ou d'émetteurs sur un substrat « brut » sans nano-antennes (Figure III.19 (a)),

(ii) la transposition de ce protocole à des substrats nano-structurés, en contrôlant également le positionnement relatif des nanodiamants par rapport aux nano-antennes (Figure III.19(d)).

Pour être comparables, les assemblages par nanoxérogaphie lors de ces deux étapes doivent être réalisés en injectant des charges sur un substrat de même nature.

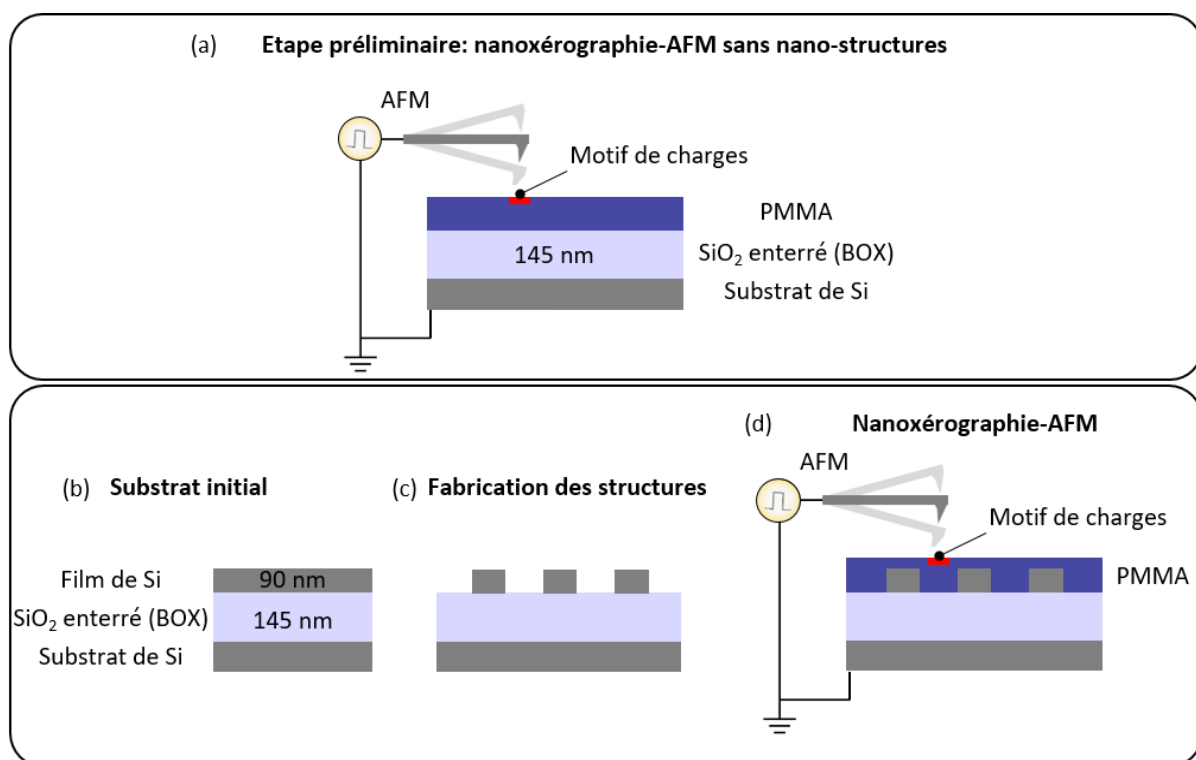


Figure III.19 : Représentation schématique des substrats utilisés. (a) Substrat SiO₂/Si recouvert d'une épaisseur de PMMA pour effectuer les tests préliminaires d'assemblages par nanoxérogaphie-AFM, sans nano-structures. (b) Substrat SOI fourni par le LETI-CEA. (c) Substrat SOI après nano-structuration par le LAAS. (d) Substrat SOI pour la nanoxérogaphie-AFM, avec injection de charges dans un film de PMMA recouvrant le substrat nano-structuré. Le Chapitre III de ce manuscrit présente les résultats d'assemblages sur substrat de type (a), et le Chapitre IV sur substrat de type (d).

Les substrats ont été élaborés par Frank Fournel et Vincent Larrey (CEA-Leti). Le choix des substrats a été conditionné par les contraintes techniques de l'étape (ii). En effet, les nano-

¹⁶ Le plan de thèse suit cette logique : le Chapitre III présente les résultats de l'étape (i) et le Chapitre IV ceux de l'étape (ii).

antennes de silicium sont fabriquées par EBL sur des substrats de type SOI au LAAS, en collaboration avec Guilhem Larrieu, Aurélie Lecestre et Nicolas Mallet (Figure III.19(b-d)). Les nano-structures sont gravées dans la couche supérieure de silicium monocristallin. En fin de procédé, la surface composée de dioxyde de silicium reste accessible pour l'injection de charges, et recouvre le silicium massif (Figure III.19(d)).

Les assemblages par nanoxérographie lors de l'étape (ii) seront donc réalisés avec une contre-électrode de SiO₂(145nm)/Si. Les assemblages de l'étape (i) doivent être effectués sur un substrat similaire pour être reproductibles. Par conséquent, nous avons choisi de réaliser nos essais d'assemblages sans nano-antennes avec des substrats « tests » de SiO₂(145nm)/Si. Ainsi, l'épaisseur de dioxyde de silicium est identique dans les deux substrats. Le silicium massif est dopé P à $\approx 10^{14}$ - 10^{15} cm⁻³.

Les propriétés de l'injection de charges par AFM (potentiel de surface des motifs de charges en fonction des paramètres d'injection, diffusion et rétention de charges...) à des fins de nanoxérographie n'ont pas été étudiées pour le système PMMA/SiO₂/Si, et devront être investiguées afin de parvenir aux assemblages voulus.

III.3.4 Protocole d'injection de charges par AFM

III.3.4.1 Motif de charges

Pour l'optimisation du protocole de positionnement de nanodiamants sur substrats SiO₂/Si présentés dans ce chapitre, nous avons travaillé avec un réseau de points comme motif de charges principal. Cette géométrie permet de réaliser des assemblages d'objets uniques multiples, large-échelle, ponctuels, et à une position précise. En effet, l'utilisation de pointes AFM avec un rayon de courbure de 10 nm permet d'écrire des motifs de charges très fins. La surface de travail maximum qui peut être parcourue par la pointe AFM en un seul scan est de 80x80 μm², et les injections peuvent être répétées sur plusieurs zones successives. L'étape de développement permet le piégeage parallèle de nanodiamants sur l'ensemble des points du motif de charges.

Aussi, nous avons vu que la force image et la force de van der Waals contribuent à l'adsorption non sélective de nanodiamants sur le PMMA non chargé, et amoindrissent la sélectivité des assemblages. Des essais préliminaires ont montré que compte tenu de la taille du spot laser utilisé pour la caractérisation optique des assemblées (largeur à mi-hauteur de 360 nm, cf. Chapitre I), la sélectivité dans le cas d'une injection simple d'un réseau de points ne permet pas d'isoler optiquement les nanodiamants des assemblées. Une manière de compenser cette perte de sélectivité consiste à exploiter les deux versants de la force électrophorétique impliquée dans l'assemblage des nanodiamants (cf. équation (III.14) et Figure III.18). La combinaison d'un motif de points négatifs (attraction des nanodiamants) par-dessus un motif continu positif (répulsion des nanodiamants) permet le piégeage de

nanodiamants sur les points de charges tout en améliorant la sélectivité en comparaison aux zones non chargées environnantes.

La Figure II.20 illustre le principe de cette double injection. Un motif carré est injecté avec une tension d'injection négative U_{fond} (en jaune), et un réseau de points avec une tension d'injection positive U_{point} (en rouge) (Figure II.20(a)). L'imagerie de charges après injection permet de relever la cartographie de potentiel de surface, et d'en déduire les valeurs relatives sur le fond V_{fond} et sur les points V_{point} (Figure II.20(b)). Lors de l'étape de développement, les nanodiamants chargés négativement sont attirés par les motifs chargés de signe opposé et repoussés par les motifs chargés de même signe (Figure II.20(c)).

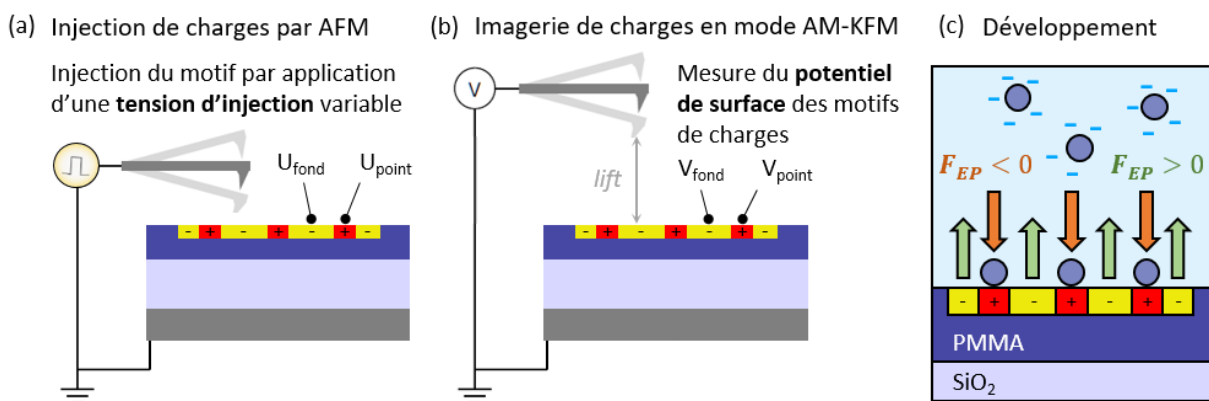


Figure II.20 : Principe de la double injection. (a) Injection du motif de charges (réseau de points sur fond carré) par AFM. (b) Imagerie de charges par AM-KFM, permettant de mesurer le potentiel de surface des motifs. (c) Développement dans la dispersion de nanodiamants. La force électrophorétique générée par le motif de charges sur les nanodiamants est attractive sur les points chargés positivement, est répulsive sur le fond chargé négativement.

Des résultats d'assemblage par double injection sont présentés sur la Figure III.21. Dans cet exemple, un premier motif de charges carré de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ a été injecté avec une tension d'injection négative. Un second motif de charges composé de 10×10 points séparés de $5 \mu\text{m}$ a été injecté avec une tension d'injection positive décroissante de $[+80, +80, +70, +70, +60, +50, +40, +30, +20, +10]$ V par colonne (de gauche à droite), avec une durée d'injection de 0,5 s par point.

La cartographie de potentiel de surface par AM-KFM montre que le fond carré est chargé négativement par rapport au PMMA non chargé, et que les points sont chargés positivement par rapport au fond négatif (Figure III.21(a)). Les pics de potentiel de surface des points visibles en imagerie de charges sont d'autant plus élevés et larges que la tension d'injection est élevée (Figure III.21(c)). Ce résultat est cohérent avec des travaux précédemment réalisés dans l'équipe sur substrat PMMA/Si montrant que l'augmentation des tensions d'injection induit une augmentation de la quantité de charges injectées dans la couche de PMMA [40], [45], [53], [76], [91]. Aussi, les mesures de potentiel sur les points sont sous-estimées à cause des effets de moyennage dus à la complexité du motif (fort contraste entre zones chargées positivement, négativement ou non chargées).

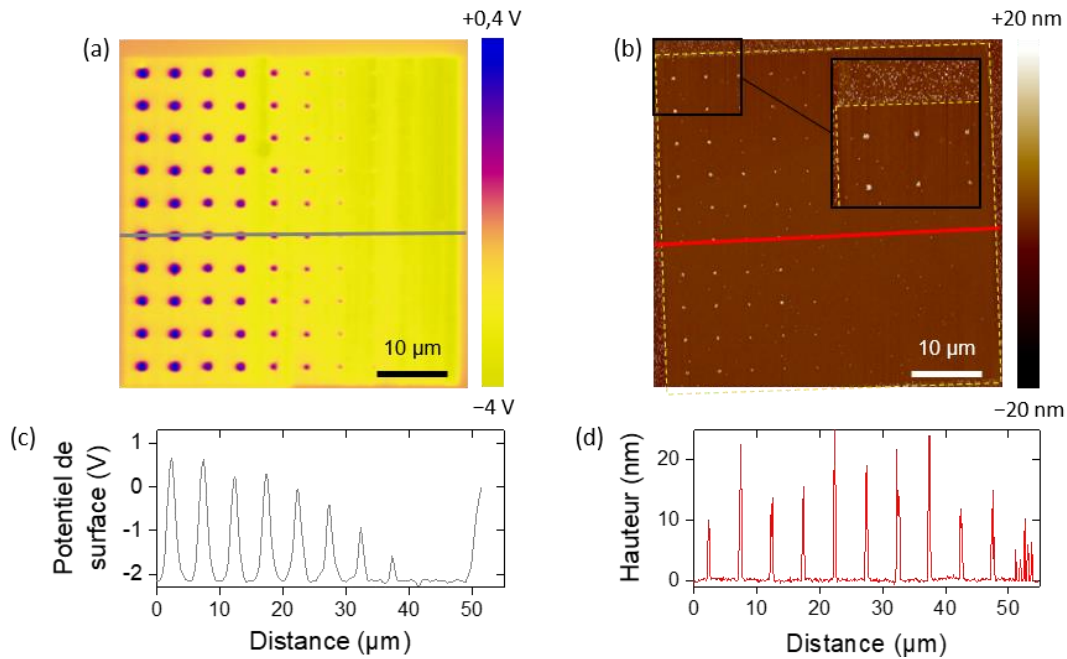


Figure III.21 : Résultats d'un assemblage avec double injection. (a) Cartographie de potentiel par AM-KFM d'un motif carré injecté à -30 V et de points de tensions d'injections décroissantes de +80 à +10 V. (b) Image de topographie AFM des assemblées de nanodiamants après développement, pour un fond injecté à -50 V et des tensions d'injections des points similaires à (b). (c-d) Profils AFM-KFM en (c) et AFM en (d) associées aux sections grise et rouge des images (a-b).

L'image de topographie des assemblées après développement dans la dispersion de nanodiamants colloïdaux montre que la densité de nanodiamants piégés sur les points de charges croît avec le potentiel de surface de ceux-ci (Figure III.21(b)). La section AFM associée à cette image confirme la présence de nanodiamants sur les motifs points, même lorsqu'ils ne sont pas visibles à l'échelle de l'image en (b), car trop peu nombreux (Figure III.21(d)). La géométrie du motif est respectée, les points sont espacés régulièrement entre eux de 5 μm. On constate également sur la Figure III.21(b) que la région correspondant au motif carré chargé négativement présente une meilleure sélectivité que la zone entourant ce fond, confirmant l'effet répulsif de la force électrophorétique générée par ce motif.

Nous avons choisi une tension de -30 V pour le fond sur l'image AM-KFM en (a) et de -50 V sur l'image de topographie AFM en (b), pour une meilleure visibilité. D'une part, les effets de moyennage sont importants pour une double injection avec un carré de tension -50 V, et les points de charges en résultant sont peu visibles sur une cartographie de potentiel à cause de la sous-estimation de leur potentiel de surface. D'autre part, un carré de tension -30 V a un effet répulsif plus faible, de sorte que l'on distingue moins sur l'image de topographie AFM un gain de sélectivité entre le fond négatif et le PMMA non chargé. C'est pourquoi les images de la Figure III.21 illustrant le principe de la double injection correspondent à des carrés d'amplitudes de tension différentes.

III.3.4.2 Epaisseur de PMMA

Comme expliqué brièvement dans la section §III.2.2, le dépôt de la couche de PMMA à la surface du substrat est réalisé par enduction centrifuge. La solution de PMMA est préparée en mélangeant des billes de PMMA de masse moléculaire $MW = 996K$ g/ml dans du MIBK. Quelques gouttes de PMMA sont déposées sur le substrat. En quelques secondes, la rotation horizontale rapide du substrat permet l'étalement homogène du PMMA, et l'évaporation du solvant lors de cette rotation conduit à la formation de la couche mince de PMMA. Le substrat est ensuite recuit à $100^{\circ}C$ pendant 1 minute sur une plaque chauffante. L'épaisseur de la couche mince ainsi obtenue dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels la concentration du polymère dans le solvant, et les vitesses d'accélération et de rotation de la tournette [100], [101].

Notre objectif de couplage entre des centres NV et des nano-antennes nécessite que les nanodiamants assemblés puissent être piégés à proximité immédiate des nano-structures, pour sonder le champ proche optique qui leur est associé [102]–[104]. Cela implique donc de minimiser l'épaisseur de PMMA. Aussi, nous avons choisi de fixer cette épaisseur à 25 ± 5 nm pour la suite des expériences présentées dans ce chapitre. Cette épaisseur cible a conditionné les paramètres de dépôt à une concentration de PMMA de 6,7 g/L, une accélération de 3000 rpm/s et une vitesse de rotation de 2000 rpm (pour une durée totale de 35 s).

Pour résumer, **dans la suite de ce chapitre la technique de nanoxérographie-AFM a été appliquée à l'assemblage de nanodiamants sur un substrat de $SiO_2(145nm)/Si$ recouvert d'une couche homogène de PMMA d'épaisseur moyenne 25 nm. Un motif de charges binaire résultant d'une double injection avec un motif carré chargé négativement et un motif de points chargé positivement a été utilisé pour piéger les nanodiamants colloïdaux chargés, grâce à la force électrophorétique.**

III.4 Résultats de l'assemblage de nanodiamants

III.4.1 Etude des paramètres expérimentaux

Nous avons tout d'abord analysé l'influence de plusieurs paramètres d'injection (tension d'injection du fond, des points, durée d'injection par point) et de développement (durée de développement, concentration de la dispersion de nanodiamants, durée de rinçage) sur les caractéristiques des motifs de charges et des assemblées de nanodiamants associées, en vue d'établir un protocole de nanoxérographie-AFM adapté à l'assemblage dirigé sélectif de quelques nanodiamants. Les résultats de cette étude sont présentés dans cette section.

III.4.1.1 Contrôle du potentiel de surface des motifs de charges

Nous avons relevé les caractéristiques AM-KFM principales des profils de potentiels de surface sur les motifs points, fond, et de double injection en fonction des tensions d'injection.

Pour alléger les descriptions des figures, nous appellerons par la suite « potentiel de surface » l'amplitude maximale du potentiel de surface relevé sur un motif de charges, et « largeur à mi-hauteur (FWHM) du potentiel de surface » la FWHM du profil AM-KFM relevé sur un point de charges. La quantité de charges totale injectée sur un motif de charges correspond à l'aire sous la courbe d'un profil AM-KFM relevé sur ce motif.

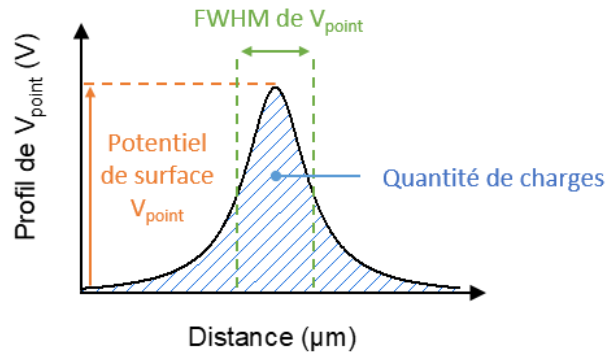


Figure III.22 : Profil de potentiel de surface typique relevé par AM-KFM sur un point de charges et notation associée.

La Figure III.22 schématise cette notation dans le cas d'un motif composé d'un point de charges unique simple.

III.4.1.1.A Effet de l'amplitude de la tension de consigne

- Pour des motifs de charges simples, séparément

La Figure III.23(a) montre deux images AM-KFM des motifs de charges typiques utilisés dans la double injection : un carré chargé négativement (de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ici) avec une tension $U_{\text{fond}} = -40 \text{ V}$ sur l'exemple de gauche, et à droite un réseau de 10×10 points (espacés ici de $5 \mu\text{m}$) chargés positivement avec une tension décroissante U_{point} comprise entre $+80$ et $+10 \text{ V}$ de gauche à droite.

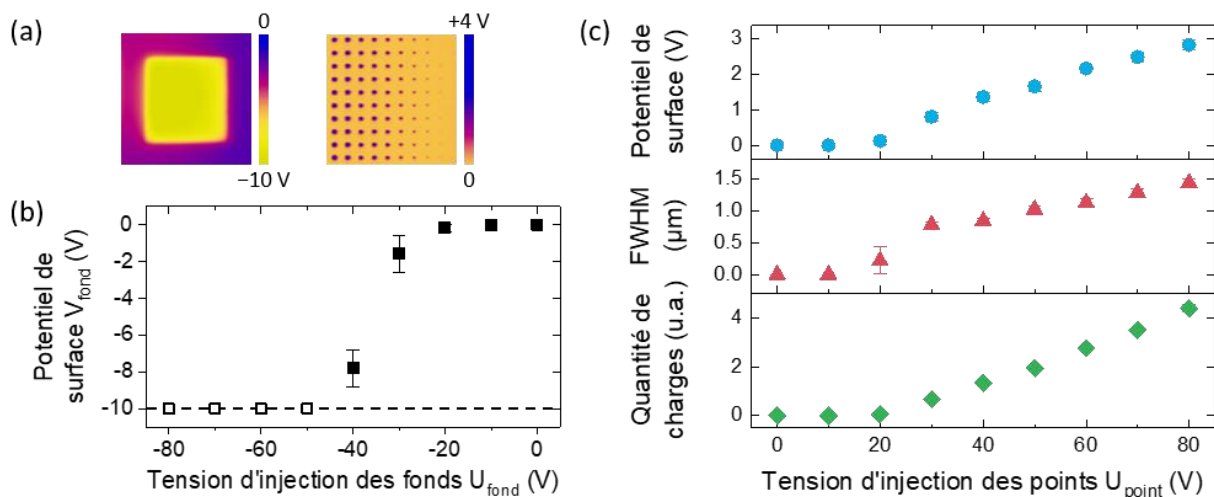


Figure III.23 : (a) Cartographies AM-KFM correspondant à un carré de $10 \mu\text{m}$ de côté injecté avec $U_{\text{fond}} = -40 \text{ V}$ (à gauche), et à un réseau de points espacés de $5 \mu\text{m}$ et de tensions d'injection décroissantes $U_{\text{point}} = [-80, +80, +70, +70, +60, +50, +40, +30, +20, +10] \text{ V}$ de gauche à droite (à droite). (b) Evolution du potentiel de surface des carrés, V_{fond} , avec leur tension d'injection U_{fond} . Le trait pointillé horizontal et les carrés noirs ouverts indiquent que la mesure par AM-KFM du potentiel de surface est saturée ($|V_{\text{fond}}| \geq 10 \text{ V}$). (c) Evolution du potentiel de surface (ronds bleus) des points de charges du motif montré en (a), de leur FWHM (triangles rouges) et de la quantité de charges injectées (aire sous la courbe des profils AM-KFM, losanges verts) en fonction de la tension d'injection des points U_{point} .

L'évolution du potentiel de surface V_{fond} mesuré sur des carrés similaires à celui en (a) avec $-80 \text{ V} < U_{\text{fond}} < -10 \text{ V}$ est tracée sur la Figure III.23(b). D'après cette figure, il existe une tension seuil d'injection ($U_{\text{fond}} = |-20| \text{ V}$ pour le motif carré de $10 \mu\text{m}$ de côté considéré ici) en dessous de laquelle le potentiel de surface mesuré par AM-KFM est nul. Cette limite dépend à la fois du mécanisme physique à l'œuvre dans l'injection de charges par AFM, et de la résolution en potentiel des mesures AM-KFM. Le chargement d'un électret par le biais d'une pointe AFM se fait par émission d'électrons par effet de champ et par effet thermoïonique au niveau de la pointe [40], [105]. Cette émission n'est possible que lorsque le champ électrique généré est suffisamment élevé – donc pour une tension d'injection suffisamment élevée [106]. Par ailleurs, la méthode de mesure AM-KFM ne permet pas de détecter les potentiels de surface très faibles ($< 50 \text{ mV}$), même si des charges ont été injectées dans le PMMA avec succès. La Figure III.23(b) indique également que le potentiel de surface diminue fortement entre -20 et -50 V pour ce motif de charges, et que la mesure par AM-KFM est saturée à partir de -50 V (notre équipement limitant à $\pm 10 \text{ V}$ les potentiels de surface relevés, même si leur amplitude réelle est plus élevée). Le trait horizontal pointillé signale que les potentiels de surface relevés sur les carrés injectés avec une tension $|U_{\text{fond}}| \geq 50 \text{ V}$ et représentés par des carrés noirs ouverts apparaissent saturés.

Les caractéristiques des potentiels de surface des points de charges du réseau montré en (a) sont données sur la Figure III.23(c) en fonction de la tension d'injection des points U_{point} . On observe que le potentiel de surface (en ronds bleus) et la FWHM (en triangles rouges) des points de charges sont d'autant plus élevés que U_{point} augmente. La tension seuil d'injection est ici de $+20 \text{ V}$. Les potentiels de surface varient de $+130 \text{ mV}$ à $+2,8 \text{ V}$ pour des tensions allant de $+20 \text{ V}$ à $+80 \text{ V}$. Les FWHM des potentiels sur les différents points sont comprises entre $+216 \text{ nm}$ et $+1,4 \mu\text{m}$ sur la même plage de tensions. Cet élargissement peut être attribué à plusieurs phénomènes [40], [95]:

- L'injection de charges à travers le bas de la partie conique de la pointe (selon la géométrie de la pointe),
- La migration latérale des charges causée par la composante radiale du champ électrique issu de la pointe AFM polarisée,
- Après injection, des mécanismes latéraux de diffusion ou conduction des porteurs à la surface,
- Et la répulsion Coulombienne des charges entre elles.

En conséquence de l'augmentation du potentiel de surface des points et de leur FWHM, **la quantité de charges injectées sur les points** (en losanges verts sur la Figure III.23(c)) **augmente avec leur tension d'injection U_{point} .**

- Pour des motifs de charges avec double injection

Nous avons étudié l'influence de l'injection d'un fond carré chargé négativement préalable à celle du réseau de points chargés positivement sur le potentiel de surface des points V_{point} . La Figure III.24 compare les caractéristiques de ce potentiel dans différentes conditions :

- Sans fond répulsif, $V_{\text{point/A}}$ mesuré par rapport au PMMA non chargé,
- Sur un fond répulsif à -30 V, $V_{\text{point/B}}$ mesuré par rapport au minimum du fond répulsif,
- Sur un fond répulsif à -30 V, $V_{\text{point/C}}$ mesuré par rapport au PMMA non chargé.

Le schéma de la Figure III.24(a) indique la référence utilisée pour relever les valeurs des potentiels. Nous avons mesuré un potentiel de surface V_{fond} sur le fond par rapport au PMMA non chargé d'environ ≈ -2 V.

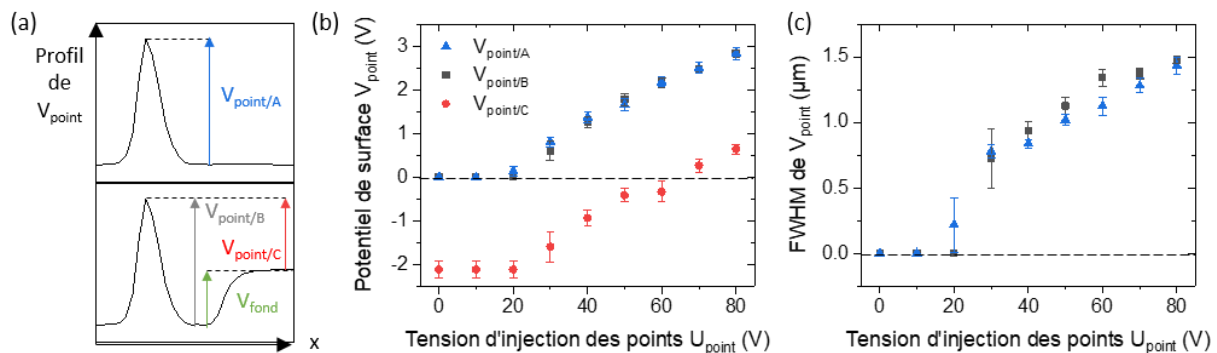


Figure III.24 : (a) Représentation schématique d'une section de cartographie AM-KFM sur un point chargé positivement, avec (bas) et sans (haut) fond répulsif à -30 V. Les flèches indiquent la référence utilisée pour relever les valeurs de potentiels des points. (a-b) Evolution des caractéristiques des potentiels des points en fonction de la tension d'injection : (b) potentiel de surface, (c) FWHM associée.

D'après les Figures III.24(b-c), $V_{\text{point/A}} \approx V_{\text{point/B}}$, ces potentiels de surface ont une amplitude et une FWHM similaires. Cela signifie que, étonnamment, les charges positives injectées sur les points ne semblent pas se recombinaison avec les charges négatives du fond. **La présence du fond chargé négativement induit seulement un décalage des valeurs maximales des potentiels des points sur le fond**, $V_{\text{point,C}} = V_{\text{point,A}} + V_{\text{fond}}$. On peut se demander si, par exemple, des nanodiamants seront assemblés avec succès sur les points à $U_{\text{point}} \leq +60$ V, puisque dans cette configuration $V_{\text{point,C}} < 0$ V.

Rappelons également que compte-tenu de la sous-estimation des potentiels de surface mesurés sur les points (avec et sans fond chargé), les données AM-KFM doivent uniquement être considérées de manière comparative (cf. §III.2.3.3) [57].

III.4.1.1.B Effet de la durée d'injection par point

Lors de l'injection des points chargés positivement, la pointe est immobilisée au-dessus du point à charger, et délivre des impulsions de tension de 1 ms à une fréquence de 50 Hz durant une durée choisie par l'utilisateur. Cette durée correspond à la durée d'injection par point t_{inj} . Pour évaluer l'impact de ce paramètre sur le potentiel de surface des points, nous

avons relevé les profils AM-KFM des points de charges injectés à une tension $U_{\text{point}} = +80$ V pour différentes valeurs de $t_{\text{inj}} = [10 ; 1000]$ ms.

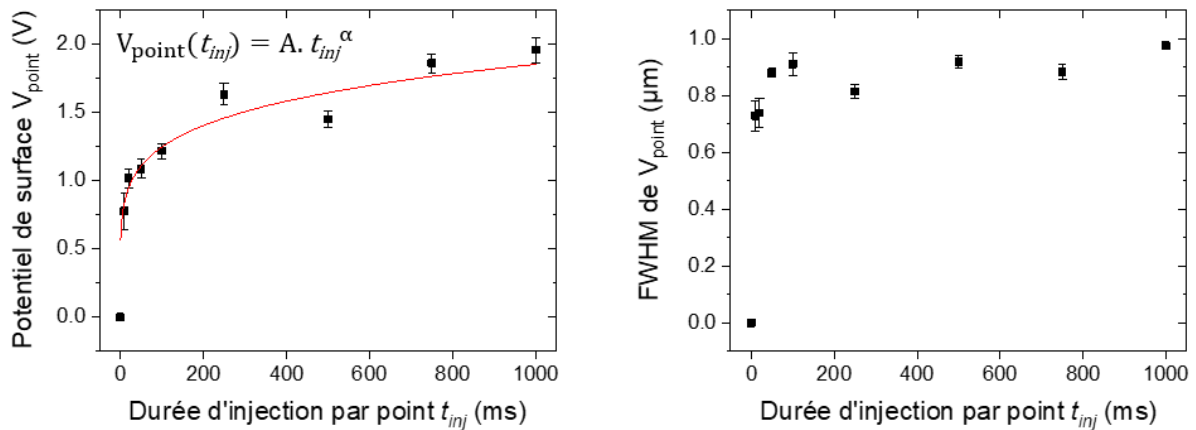


Figure III.25 : (a) Evolution du potentiel de surface mesuré sur des motifs points injectés avec une tension d'injection de +80 V en fonction de la durée d'injection par point. La courbe en rouge correspond à un ajustement des points expérimentaux par une fonction de type puissance. (b) Evolution de la FWHM associée aux potentiels de surface relevés en (a).

La Figure III.25 présente l'évolution du potentiel de surface V_{point} et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des points de charges en fonction de t_{inj} .

D'après la Figure III.25(a), le potentiel de surface augmente (de 0,78 à 1,96 V) avec la durée d'injection. Cette croissance n'est pas linéaire et peut être ajustée par une fonction définie comme $V_{\text{point}}(t_{\text{inj}}) = A \cdot t_{\text{inj}}^{\alpha}$, avec $A = 0,56$ une constante et $\alpha = 0,17 < 1$ ¹⁷. Elle traduit une augmentation plus rapide du potentiel de surface pour les faibles durées d'injection par point que pour les temps longs.

La Figure III.25(b) indique que la largeur à mi-hauteur de V_{point} augmente également (de 0,73 à 0,98 μm) de manière non-linéaire avec la durée d'injection. L'élargissement des points de charges est modéré entre 10 et 200 ms d'injection puis négligeable au-delà.

L'augmentation simultanée du potentiel de surface des points et de leur FWHM traduit une augmentation de la quantité totale de charges injectées avec la durée d'injection par point.

En dehors de celles présentées dans cette section, **toutes les injections de points de ce manuscrit ont été réalisées avec une durée $t_{\text{inj}} = 500$ ms**, qui constitue un bon compromis entre la quantité de charges injectées et la durée d'injection totale d'un réseau de points. Par la suite, les tensions d'injections U_{fond} et U_{point} seront les seuls paramètres d'injection modulés.

¹⁷ Ce comportement est similaire à celui observé en augmentant la durée des impulsions de tension appliquées (à t_{inj} fixe) [40], [107].

III.4.1.2 Etape de développement

La première partie de l'étape de développement consiste à mettre en contact le substrat structuré électrostatiquement avec la dispersion de nanodiamants diluée dans l'éthanol. La seconde partie consiste à rincer le substrat et les assemblées par immersion supplémentaire dans un bain d'éthanol.

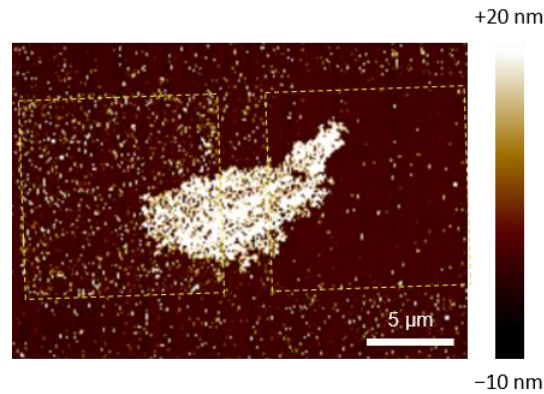


Figure III.26 : Topographie AFM d'un motif d'assemblage composé de deux carrés de polarité opposée (indiqués par un contour pointillé jaune) entre lesquels un amas de nanodiamants s'est déposé, lors du retrait de l'échantillon du bain de nanodiamants et son séchage (sans rinçage intermédiaire).

Ce rinçage est effectué pour limiter la pollution aléatoire de la surface par des nanodiamants lors du séchage naturel à la fin du procédé de nanoxérographie. En effet, en retirant le substrat de la dispersion colloïdale, un film de solvant se forme à sa surface et contribue à la création de gouttelettes durant l'évaporation non contrôlée de ce film. Ces gouttelettes sont à l'origine de la formation aléatoire d'agrégats de nanodiamants sur la surface (et possiblement sur les motifs de charges et les assemblées constituées sélectivement), pouvant rendre l'échantillon inexploitable. L'image de topographie AFM de la Figure III.26 illustre cette situation. Pour minimiser l'influence de ces gouttelettes, l'échantillon est immergé dans un second temps dans un bain de solvant afin de diminuer la quantité de nanodiamants en dispersion et réduire la probabilité d'un tel dépôt.

Nous avons étudié l'influence de la durée d'immersion dans la dispersion de nanodiamants t_{dvpt} , de la concentration de la dispersion C , et de la durée de rinçage des assemblées $t_{rinçage}$ sur les caractéristiques des assemblées de nanodiamants, en vue d'optimiser le protocole de développement pour obtenir des assemblées sélectives avec un faible nombre d'objets.

L'influence de ces paramètres de développement sur le nombre de nanodiamants par motif point, le diamètre et la sélectivité des assemblées est discutée dans les paragraphes suivants dans le cas d'assemblages sur un motif de charges par double injection, avec un fond injecté à une tension $U_{fond} = -50$ V et un réseau de points injectés avec une tension $U_{point} = [+10 ; +80]$ V variable.

Le nombre de nanodiamants a été comptabilisé dans l'ensemble de ce chapitre en tenant compte des objets de hauteur supérieure à 10 nm, étant donné que (i) d'après les données fabricant peu de nanodiamants ont un diamètre inférieur à 10 nm (nous attribuons donc la présence de nano-particules plus petites à une contamination éventuelle de la dispersion ou à de rares nanodiamants de taille inférieure à 10 nm), et que (ii) d'après la littérature, le nombre de centres NV par nanodiamant diminue fortement avec la taille de ceux-ci [80], [81], [84].

Le diamètre d'une assemblée a été défini comme la distance séparant les deux nanodiamants les plus éloignés d'une assemblée de nanodiamants agencés en formant un disque sur un motif point. Un exemple est donné sur la topographie de l'assemblée à $t_{dvpt} = 10$ s et $U_{point} = +80$ V de la Figure III.27(a).

III.4.1.2.A Mise en contact avec la dispersion colloïdale de nanodiamants

- Influence de la durée d'immersion du substrat dans la dispersion de nanodiamants

La Figure III.27 montre les résultats d'assemblages après immersion du substrat dans la dispersion de nanodiamants diluée dans l'éthanol à une concentration $C_0/100$ durant une durée de développement $t_{dvpt} = [1 ; 120]$ s et après rinçage pendant un temps $t_{rinçage} = 10$ s.

D'après les images de topographies AFM des assemblées avec $t_{dvpt} = 10, 30, 120$ s sur la Figure III.27(a), les assemblées reproduisent convenablement le motif de charges, y compris après seulement 10 s d'immersion dans le bain. La force d'attraction électrophorétique générée par les points chargés positivement surpasse les forces de diffusion et permet d'assembler des nanodiamants sur le réseau de points. Les couches fines (< 3 nm) de couleur jaune-orangée visibles sur les images de topographie des assemblées à $t_{dvpt} = 1$ s sont attribuées au dépôt de ligands libres en excès dans le solvant (groupes carboxyles principalement). Le dépôt non sélectif de nanodiamants par effet diffusif est limité sur le fond chargé négativement grâce à la force électrophorétique répulsive qu'il génère. Des nanodiamants résiduels sont adsorbés sur PMMA non chargé par affinité avec le substrat.

La Figure III.27(b-c) représente l'évolution du nombre de nanodiamants par point N_{point} et du diamètre des assemblées d_{point} avec la durée de développement, pour différentes tensions d'injection U_{point} ¹⁸.

¹⁸ En dessous de $U_{point} = +50$ V, le nombre de nanodiamants piégés sur les motifs points est globalement soit nul, soit difficile à estimer compte tenu de la sélectivité alentour. Nous considérons donc uniquement les tensions supérieures ou égales à +50 V pour les analyses suivantes de cette section.

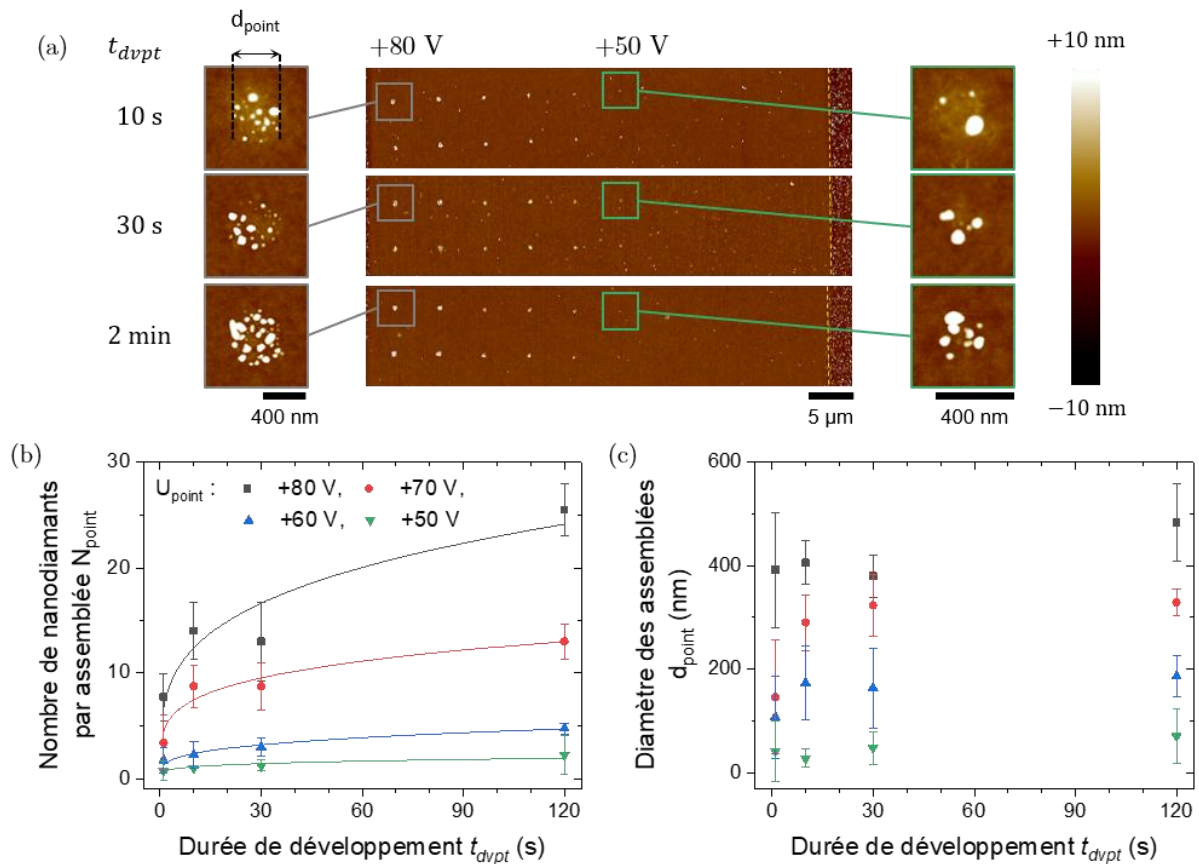


Figure III.27 : Influence de la durée de développement t_{dvpt} sur les assemblages de nanodiamants avec double injection. (a) Images de topographie AFM des assemblées obtenues pour une durée de développement de 10 s, 30 s et 2 min. (b-c) Courbes de variation du nombre de nanodiamants par motif point N_{point} et du diamètre des assemblées d_{point} respectivement en fonction de t_{dvpt} , pour quatre tensions d'injections différentes $U_{\text{point}} = +80$ V (carré gris), $+70$ V (rond rouge), $+60$ V (triangle bleu pointant vers le haut), et $+50$ V (triangle vert pointant vers le bas). Les mesures expérimentales du nombre de nanodiamants en (a) sont ajustées par une fonction de type puissance, représentée en trait continu.

On constate que l'on piège d'autant plus de nanodiamants sur les points que t_{dvpt} augmente et que U_{point} (et donc le potentiel de surface) est élevé (Figure III.27(b)). Le nombre de nanodiamants augmente par exemple de 8 à 26 entre 1 s et 2 min de développement pour $U_{\text{point}} = +80$ V, tandis qu'il passe de 1 à 2 sur la même plage de temps lorsque $U_{\text{point}} = +50$ V. La cinétique d'assemblage est rapide aux temps courts (lorsque $t_{\text{dvpt}} < 10$ s) puis ralentit ensuite. Le nombre de nanodiamants par point augmente avec t_{dvpt} dû au déplacement diffusif des nanodiamants (sous l'action de forces d'interactions avec le solvant de dispersion, l'éthanol, et entre les nanodiamants). Les nanodiamants déjà présents à proximité du motif de charges aux temps courts sont adsorbés rapidement sur les points. En augmentant t_{dvpt} , les nanodiamants plus éloignés ayant diffusé jusqu'à être à portée de la force électrophorétique sont adsorbés à leur tour (et N_{point} croît). En parallèle, la force électrophorétique générée par le motif de charges diminue pendant l'immersion dans le bain de nanodiamants. Cette diminution observée précédemment trouve son origine dans [53] :

- La diminution du potentiel de surface du motif à cause de l'immersion du substrat dans l'éthanol,

- L'écrantage du motif de charges par les nanodiamants déjà adsorbés.

Cette diminution de la force électrophorétique est à l'origine du ralentissement de la cinétique d'assemblage.

Ces comportements (augmentation de N_{point} avec t_{dvpt} et ralentissement de la cinétique d'assemblage) ont aussi été observés, aux temps courts seulement, lorsque la force diélectrophorétique était prépondérante sur la force électrophorétique [53], [77]. Il a été montré précédemment dans l'équipe que l'épaisseur des assemblées multicouches de nanoparticules colloïdales polarisables de NaYF_4 et de BQs de CdSe/CdS sur un motif de charges injecté par AFM ou e- μCP évolue en deux phases. Elle augmente dans un premier temps et atteint une valeur maximale après une durée d'immersion optimale (dépendante du système) lorsque la force diélectrophorétique est maximale, puis décroît ensuite jusqu'à retrouver l'épaisseur d'une monocouche lorsque les forces diffusives l'emportent sur la force diélectrophorétique. Nous n'avons pas exploré le comportement de N_{point} aux temps longs (plusieurs minutes de développement) dans nos conditions (force électrophorétique dominant la force diélectrophorétique).

En comparaison avec l'évolution de N_{point} et compte-tenu des barres d'erreur, le diamètre des assemblées d_{point} augmente très faiblement avec la durée de développement et peut être considéré comme constant pour une tension d'injection donnée (Figure III.27(c)). Il diminue en revanche avec U_{point} . Pour $t_{dvpt} = 2$ min par exemple, $d_{\text{point}}(+80 \text{ V}) \approx 424$ nm tandis que $d_{\text{point}}(+50 \text{ V}) \approx 72$ nm. Ces résultats sont cohérents avec la diminution attendue du champ électrique généré par le motif de charges lorsque U_{point} est abaissé.

L'augmentation de la durée de développement entraîne donc la densification des assemblées, sans débordement des nanodiamants sur les points de charges. La densité des assemblées ρ_{point} pour $U_{\text{point}} = +80$ V varie de 27 NDs/ μm^2 à 87 NDs/ μm^2 entre 1 s et 2 min de développement, soit de plus d'un facteur 3. La répulsion Coulombienne entre les nanodiamants chargés n'empêche pas cette densification (dans la gamme de tensions sondées).

La Figure III.28(a) apporte des précisions sur l'évolution de la densité du dépôt non sélectif de nanodiamants (en dehors des motifs points) sur le fond carré à $U_{\text{point}} = -50$ V (ρ_{fond} , carrés gris) et sur PMMA non chargé (ρ_{PMMA} , ronds rouges) en fonction de t_{dvpt} .

Un premier constat général est que la densité du dépôt sur le fond carré est de l'ordre de $\approx 0,1$ NDs/ μm^2 , celle sur le PMMA de l'ordre de $\approx 1-10$ NDs/ μm^2 , et celle sur les assemblées (non représentée ici) de l'ordre de $\approx 1-100$ NDs/ μm^2 .

La densité de nanodiamants sur le fond chargé négativement est très faible, et largement inférieure à celle sur PMMA non chargé $\rho_{\text{fond}} \ll \rho_{\text{PMMA}}$ (plus d'un facteur ≈ 7 de différence dès $t_{dvpt} = 1$ s). Le motif carré a donc bien un fort effet répulsif sur les nanodiamants chargés positivement. ρ_{fond} est stable entre 1 s et 2 min de développement, indiquant que le temps de

réétention de charges sur le motif carré est suffisamment élevé pour que le fond (et la force électrophorétique qu'il génère) conserve son effet répulsif après 2 min d'immersion dans l'éthanol.

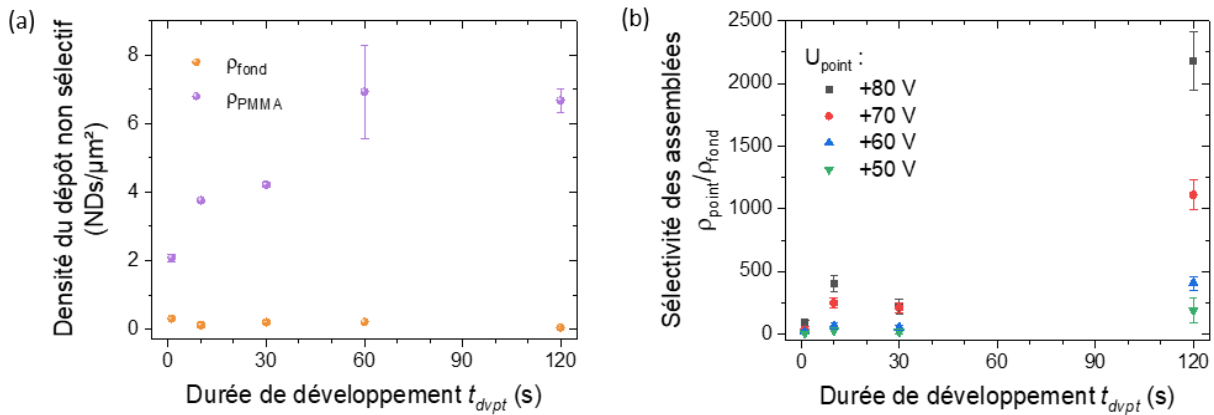


Figure III.28 : Evolution de la densité du dépôt non sélectif (hors points) de nanodiamants et de la sélectivité des assemblées avec la durée de développement. (a) Densité de nanodiamants sur fond répulsif ρ_{fond} (sphères oranges) et sur PMMA non chargé ρ_{PMMA} (sphères violettes) en fonction de t_{dvpt} . (b) Sélectivité des assemblées ρ_{point}/ρ_{fond} en fonction de t_{dvpt} , pour différentes tensions d'injection des points.

En parallèle, la densité de nanodiamants adsorbés sur PMMA non chargé ρ_{PMMA} augmente d'un facteur 3 avec t_{dvpt} . Cette augmentation est due au déplacement diffusif des nanodiamants en dispersion et à leur adsorption par affinité avec la surface de PMMA (cf. section §III.3.2). Elle n'impacte pas la sélectivité des assemblées puisque ce dépôt non sélectif a lieu en dehors du fond répulsif et loin des points.

Enfin, la Figure III.28(b) montre l'influence de t_{dvpt} sur la sélectivité des assemblées. Celle-ci est définie comme le rapport de la densité du dépôt sélectif de nanodiamants sur les points chargés positivement sur la densité du dépôt non sélectif de nanodiamants sur le fond carré chargé négativement, ρ_{point}/ρ_{fond} . La sélectivité des assemblées augmente avec la durée de développement puisque le nombre de nanodiamants par point croît avec t_{dvpt} , tandis que le dépôt de nanodiamant sur le fond est faible et quasiment constant. Elle augmente d'autant plus significativement que la tension d'injection est élevée, car N_{point} croît proportionnellement avec U_{point} .

Augmenter la durée de développement permet donc d'augmenter la densité des assemblées et d'améliorer leur sélectivité. En dehors de cette section sur l'étude des paramètres de développement, les assemblages seront réalisés avec une durée de développement de $t_{dvpt} = 30$ s pour obtenir des assemblées sélectives sans assembler un trop grand nombre de nanodiamants par point.

- Influence de la concentration de la dispersion

Nous pouvons imaginer que la concentration de nanodiamants en dispersion conditionne la densité du dépôt sélectif et non sélectif de nanodiamants sur les motifs points et en dehors. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons étudié l'influence de la concentration de la dispersion colloïdale de nanodiamants sur les caractéristiques des assemblées en immergeant le substrat chargé dans une dispersion diluée dans l'éthanol à une concentration $C_0/100$, $C_0/500$ ou $C_0/1000$ (de $2,27 \cdot 10^{12}$ NDs/mL à $2,27 \cdot 10^{11}$ NDs/mL) durant 10 s. Le substrat a ensuite été rincé 10 s dans un bain d'éthanol pur et séché naturellement.

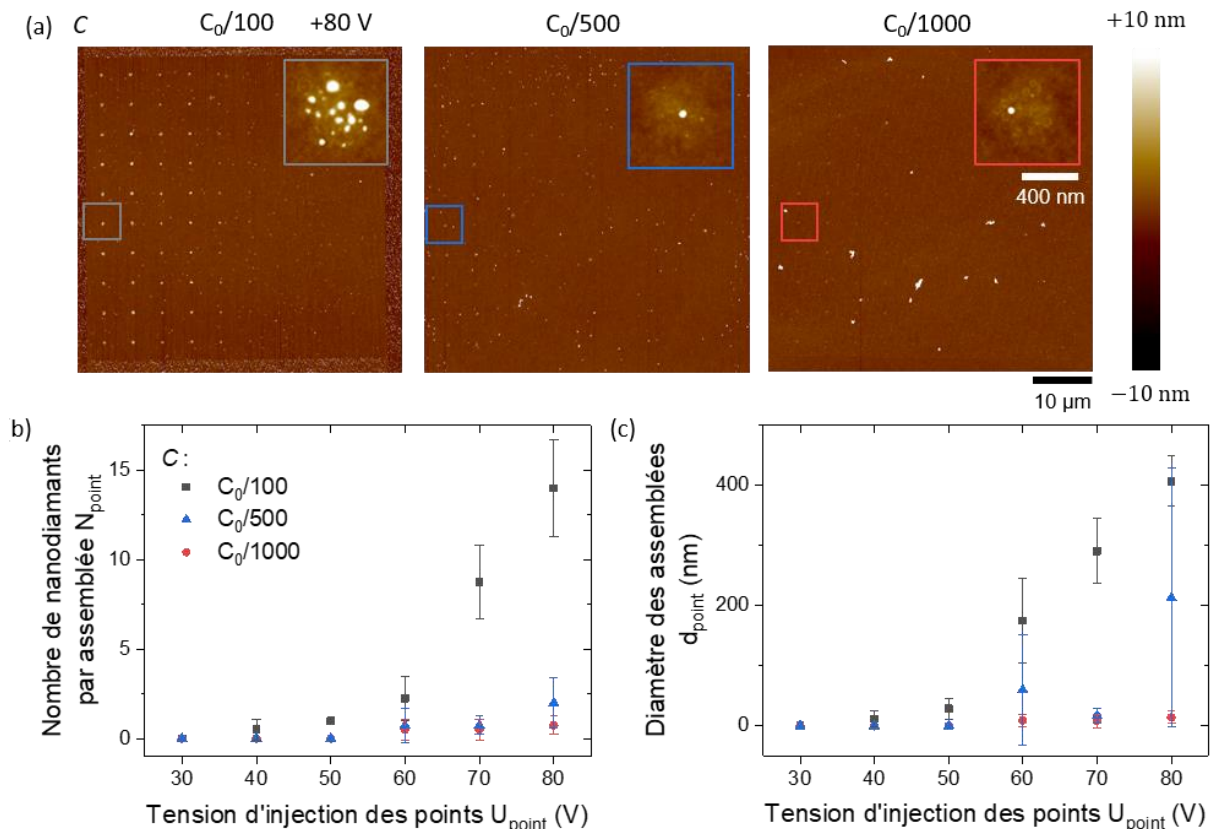


Figure III.29 : Influence de la concentration de la dispersion de nanodiamants sur les assemblages de nanodiamants avec double injection. (a) Images de topographie AFM des assemblées obtenus pour une concentration de $C_0/100$, $C_0/500$, $C_0/1000$. (b-c) Courbes de variation du nombre de nanodiamants et du diamètre des assemblées respectivement en fonction de la tension d'injection des points, pour les trois concentrations de nanodiamants.

D'après les topographies AFM de la Figure III.29(a), les assemblées sur les points à une concentration $C_0/100$ sont bien visibles, et le fond chargé négativement se différencie du PMMA non chargé par un gain en sélectivité. Pour les concentrations $C_0/500$ et $C_0/1000$, les assemblées de points se distinguent difficilement du fond, tout comme le fond par rapport au PMMA environnant. Les topographies zoomées sur des points à $U_{\text{point}} = +80$ V indiquent une diminution marquée du nombre de nanodiamants par point lorsque la dilution augmente.

La Figure III.29(b) confirme que N_{point} diminue considérablement avec la concentration de la dispersion. Pour $U_{\text{point}} = +80$ V, le nombre moyen de nanodiamants assemblés par point est divisé par un facteur 18 lorsque le facteur de dilution est multiplié par 10 (entre $C = C_0/100$ et $C_0/1000$). D'autre part, la dépendance de N_{point} avec U_{point} suit la tendance observée

précédemment, puisqu'une tension d'injection élevée permet d'obtenir des assemblées plus fournies.

Dans les cas à $C \leq C_0/500 \approx 4,54 \cdot 10^{11}$ NDs/mL, en dessous de $U_{\text{point}} = +60$ V la compétition entre les forces diffusives et la force attractive électrophorétique n'aboutit pas au dépôt de nanodiamants sur les points. Le temps de développement (10 s) est probablement trop court pour qu'à ces concentrations, les nanodiamants éloignés de la surface chargée diffusent jusqu'à elle et soient adsorbés. Cette « tension seuil d'assemblage¹⁹ » est abaissée à +40 V dans le cas $C = C_0/100 = 2,27 \cdot 10^{12}$ NDs/mL pour lequel le réservoir de nanodiamants est plus grand.

La Figure III.29(c) démontre que le diamètre des assemblées diminue également avec la concentration de la dispersion (ainsi qu'avec la tension d'injection des points). L'écart-type important des valeurs de d_{point} à une concentration $C_0/500$ et des tensions à +60 V et +80 V indique que la résolution spatiale de ces assemblées est mauvaise. Le peu de nanodiamants adsorbés (maximum 2) sont répartis de manière aléatoire sur la surface chargée par les points de charges, et parfois espacés de plusieurs centaines de nanomètres.

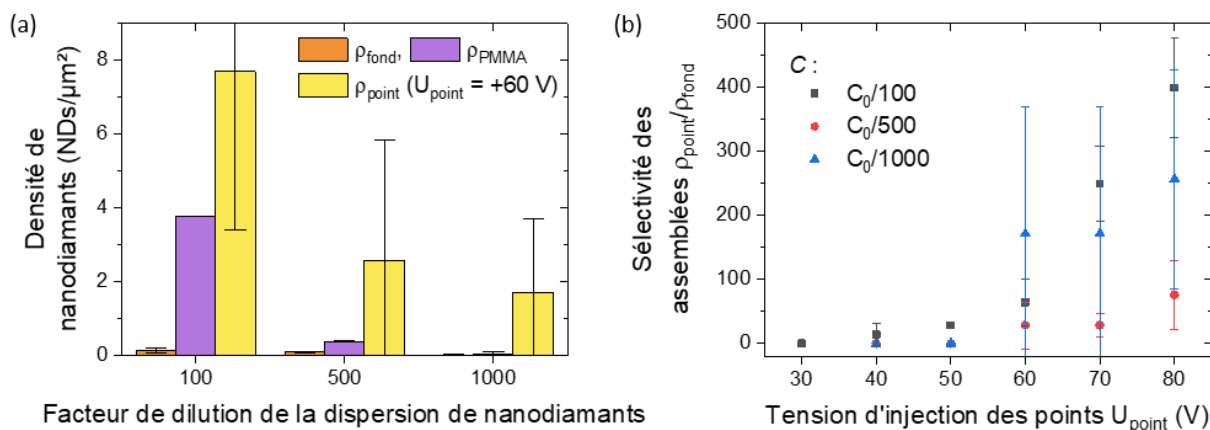


Figure III.30 : (a) Evolution de la densité de nanodiamants sur fond répulsif ρ_{fond} (orange), sur PMMA non chargé ρ_{PMMA} (violet) et sur les points à $U_{\text{point}} = +60$ V ρ_{point} (jaune) en fonction du facteur de dilution de la dispersion de nanodiamants. (b) Sélectivité des assemblées en fonction de U_{point} , pour les différents facteurs de dilution.

La Figure III.30(a) retrace l'évolution de la densité de nanodiamants sur le fond répulsif (en orange), sur le PMMA non chargé (en violet) et sur les points à $U_{\text{point}} = +60$ V (la tension seuil d'assemblage à partir de laquelle au moins 1 nanodiamant est assemblé pour chaque concentration – en jaune) en fonction du facteur de dilution de la dispersion de nanodiamants. On constate que $\rho_{\text{point}} > \rho_{\text{PMMA}} \gg \rho_{\text{fond}}$ pour chacune des trois concentrations. La densité de nanodiamants décroît sur ces trois zones lorsque le facteur de dilution augmente, mais dans

¹⁹ Cette tension seuil est à distinguer de la tension seuil d'injection. Ici, le point est bien chargé, comme en attestent le dépôt de nanodiamants à la concentration $C_0/100$ et le dépôt de ligands pour des concentrations plus faibles.

une proportion variable. Ainsi, la sélectivité des assemblées représentée sur la Figure III.30(b) traduit que les assemblées les plus sélectives sont obtenues à une concentration $C_0/100$.

Par conséquent, avec cette durée de développement, **lorsque $C \leq C_0/500$ le réservoir de nanodiamants est trop faible pour que l'on puisse moduler le nombre de nanodiamants par point en changeant leur tension d'injection, pour que les assemblées soient reproductibles** (c'est-à-dire pour que d_{point} et $\rho_{\text{point}}/\rho_{\text{fond}}$ varient peu dans les mêmes conditions expérimentales) **et pour qu'elles soient sélectives**. Nous conserverons donc une concentration de nanodiamants en dispersion de $C_0/100 = 2,27 \cdot 10^{12}$ NDs/mL pour la suite de nos expériences.

III.4.1.2.B Rinçage par immersion dans un bain d'éthanol : influence de la durée de rinçage

Comme expliqué en début de section, l'étape de rinçage sert à limiter le risque que des traces de nanodiamants dues au séchage de l'échantillon rendent celui-ci inexploitable. Il est possible cependant qu'une telle étape influence également les caractéristiques topographiques des assemblées et les densités de dépôt sélectif et non sélectif.

Pour répondre à ces interrogations, nous avons réalisé des assemblages de nanodiamants avec un développement de 10 s dans une dispersion de nanodiamants diluée dans l'éthanol à une concentration $C_0/100$ et avec un temps de rinçage $t_{\text{rinçage}} = [1 ; 60]$ s, ainsi que sans rinçage ($t_{\text{rinçage}} = 0$ s, sur un échantillon pour lequel aucune trace de séchage n'a dégradé les assemblées sur le motif de charges).

Des images de topographie AFM des assemblées obtenues à $t_{\text{rinçage}} = 0, 1$ et 10 s sont présentées sur la Figure III.31(a). Les réseaux de nanodiamants assemblés avec une tension décroissante de gauche à droite sont visibles avec un bon contraste pour les trois durées de rinçage. Il semble que le nombre de nanodiamants par point diminue au-delà de 1 s de rinçage, et que le dépôt non sélectif n'est pas influencé par la durée de rinçage.

Nous avons évalué la densité de nanodiamants sur le fond chargé négativement ρ_{fond} et sur le PMMA non chargé ρ_{PMMA} pour les différentes durées $t_{\text{rinçage}}$. D'après la Figure III.31(b), ρ_{fond} (sphères oranges) est faible – de l'ordre de $0,1 \text{ ND}/\mu\text{m}^2$ – et augmente très légèrement à mesure que $t_{\text{rinçage}}$ croît. En l'absence d'effet répulsif, ρ_{PMMA} (sphères violettes) est en moyenne 6 fois plus élevé, et peut être considéré comme constant peu importe la durée de rinçage. Le rinçage n'a donc pas d'influence positive sur le dépôt non sélectif de nanodiamants (ni sur fond répulsif ni sur PMMA non chargé).

L'évolution du nombre de nanodiamants N_{point} est tracée sur la Figure III.31(c). A tension d'injection fixe, N_{point} est maximum sans rinçage, puis diminue jusqu'à $t_{\text{rinçage}} = 10$ s et est stable ensuite. Entre 44 % et 66 % des nanodiamants initialement piégés sur les points (sans rinçage) sont désorbés après 10 s de rinçage. Étonnamment, le rinçage n'enlève pas moins de nanodiamants sur les points fortement chargés (avec une tension d'injection élevée), alors

même que la force électrophorétique générée par ces points est plus importante. En revanche, pour une même durée de rinçage, le nombre de nanodiamants par assemblée est globalement plus faible lorsque la tension d'injection décroît, en adéquation avec les résultats présentés précédemment.

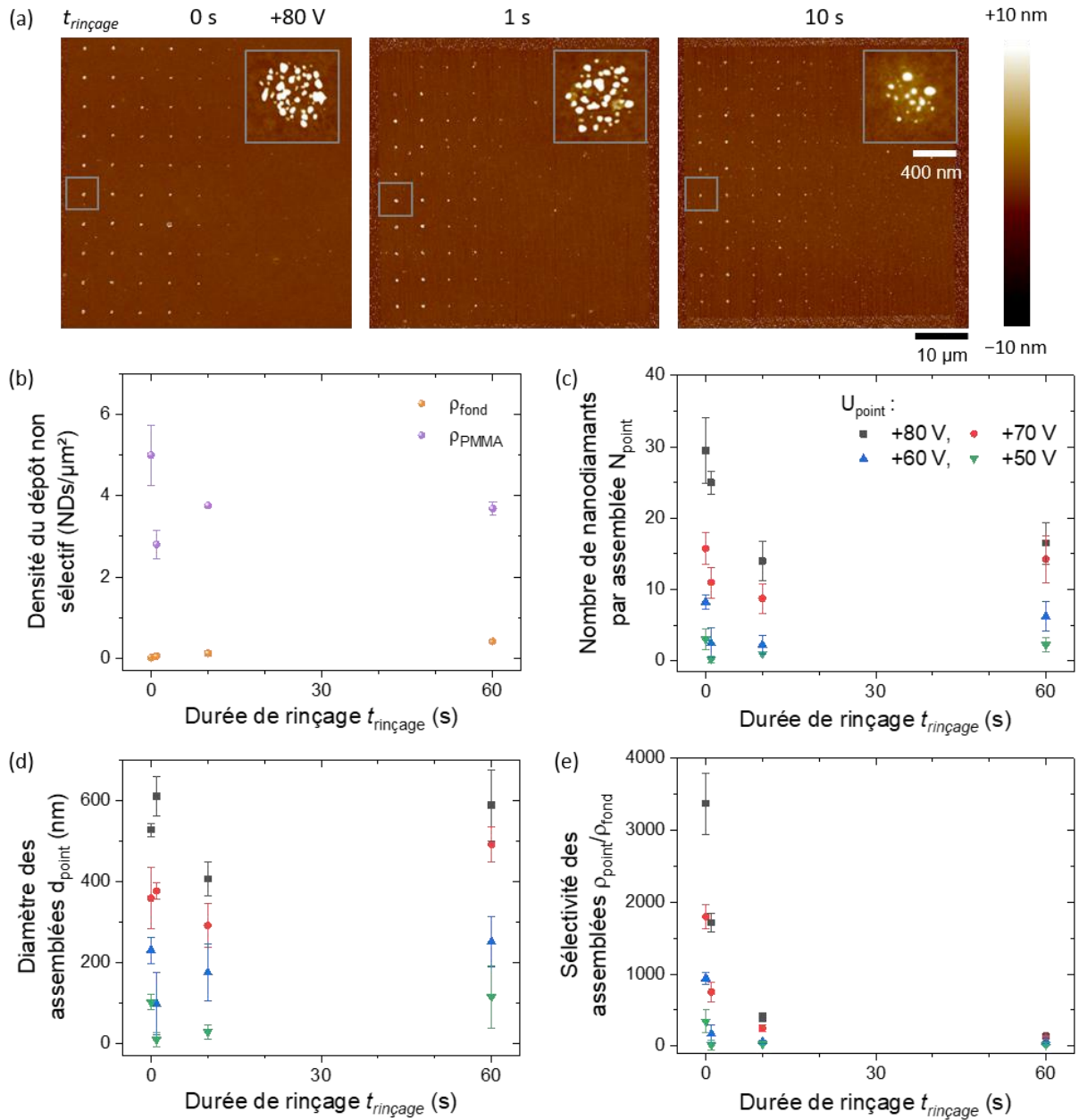


Figure III.31 : Influence de la durée de rinçage sur les assemblées de nanodiamants avec double injection. (a) Images de topographie AFM des assemblées obtenues sans rinçage (0 s) et avec $t_{rinçage} = 1$ et 10 s. Zoom sur des points à $U_{point} = +80$ V. (b) Evolution de la densité de nanodiamants sur fond répulsif ρ_{fond} (sphères oranges) et sur PMMA non chargé ρ_{PMMA} (sphères violettes) en fonction de $t_{rinçage}$. (c-d) Courbes de variation (c) du nombre de nanodiamants N_{point} et (d) du diamètre des assemblées d_{point} en fonction de $t_{rinçage}$, pour quatre tensions d'injection différentes. (e) Sélectivité des assemblées en fonction de $t_{rinçage}$.

Le diamètre des assemblées est représenté sur la Figure III.31(d) est globalement constant entre 0 et 1 min de rinçage. Par conséquent, la désorption des nanodiamants ne modifie pas le diamètre des assemblées, seulement leur densité.

Finalement, comme le montre la Figure III.31(e), l'évolution de ρ_{point} et ρ_{fond} se traduit par une forte diminution de la sélectivité des assemblées avec $t_{\text{rinçage}}$, d'autant plus marquée que la tension d'injection des points est élevée. Ce déclin de sélectivité a lieu majoritairement pendant les dix premières secondes du rinçage. En conclusion, **bien que nécessaire (pour éliminer les traces de séchage), l'étape de rinçage diminue la sélectivité des assemblées puisqu'elle contribue à réduire la densité de nanodiamants sur les points, sans affecter leur dépôt non sélectif.** Sa durée doit donc être minimisée. Nous effectuerons un rinçage de $t_{\text{rinçage}} = 10$ s dans la suite de nos expériences.

III.4.2 Dispersion en taille des nanodiamants sur les assemblées

Nous avons vu dans la section §III.3.2 que les nanodiamants colloïdaux sont très polydisperses, avec un diamètre de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. Nous avons mesuré la DTP des nanodiamants piégés sur les assemblées en analysant les images de topographie-AFM présentées dans la section précédente (Figures III.27 et III.31) pour déterminer si la nanoxérographie-AFM induit un tri en taille des nanodiamants assemblés sur les points.

Nous avons d'abord relevé la hauteur des nanodiamants sur les assemblées de points à une tension de +80 V, pour chaque combinaison de temps de développement et de rinçage. Considérer la hauteur des nanodiamants plutôt que leur longueur/largeur permet d'éviter une surestimation de ces valeurs, due à la convolution de la pointe avec la topographie réelle. Seules les configurations avec une concentration $C_0/100$ ont été retenues pour l'analyse, afin de considérer des échantillons représentatifs de plusieurs dizaines de nanodiamants minimum (entre 70 et 125).

La Figure III.32(a) montre un exemple de DTP pour les assemblées avec $t_{\text{dvpt}} = 30$ s et $t_{\text{rinçage}} = 10$ s. Un grand nombre de nanodiamants a une hauteur inférieure à 10 nm, et très peu ont une hauteur supérieure à 30 nm. On constate que l'histogramme des fréquences relatives est très bien modélisé par une loi log-normale²⁰. Aussi, pour simplifier la représentation de la DTP des autres assemblées, seul l'ajustement par une loi log-normale sera tracé ensuite (sans l'histogramme complet des valeurs).

²⁰ Lorsque le nombre de nano-particules est élevé, on peut considérer la DTP comme une fonction continue et utiliser une loi de distribution pour décrire la forme de l'histogramme de la DTP. La loi log-normale est utilisée communément pour décrire des valeurs positives (comme ici, des hauteurs de nanodiamants) distribuées asymétriquement avec un maximum situé à gauche de la moyenne (forte proportion de faibles valeurs).

La Figure III.32(b) présente les lois log-normales correspondant aux DTP des assemblées obtenues pour l'ensemble des divers paramètres de développement. Leur analyse révèle que la hauteur moyenne des nanodiamants est comprise entre 13 ± 9 nm et 20 ± 11 nm. Les DTP des assemblées sont associées à un coefficient de variation compris entre 50 et 69 %.

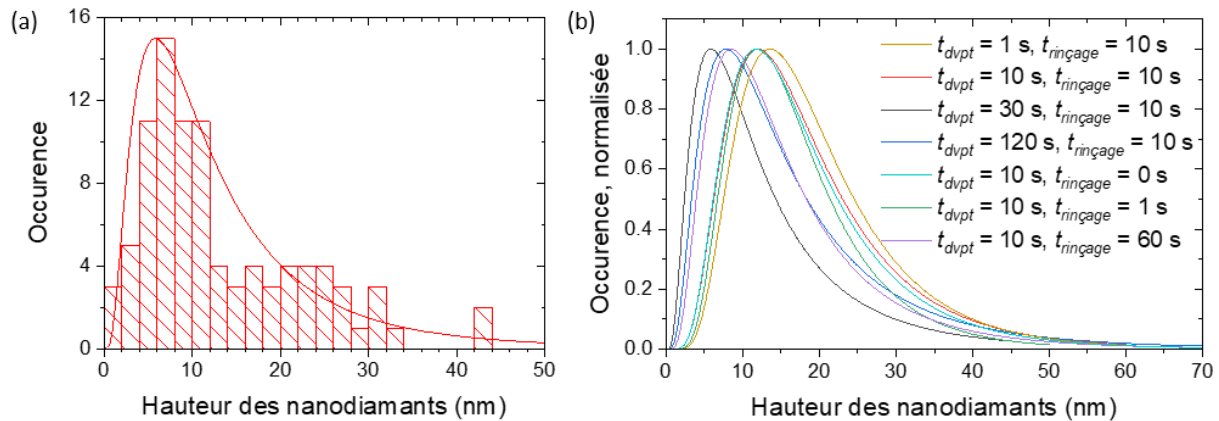


Figure III.32 : (a) Histogramme des hauteurs de nanodiamants relevées sur des images de topographie-AFM d'assemblées de points obtenus avec un temps de développement de 30 s à une concentration $C_0/100$ et un temps de rinçage 10 s. La courbe en rouge représente la loi log-normale associée à la DTP. (b) Lois log-normales associées à la DTP des nanodiamant pour des assemblées de points avec différentes combinaisons de temps de développement (à une concentration $C_0/100$) et de rinçage.

Ces valeurs sont encore très éloignées du diamètre moyen de 40 nm évalué par DLS et MET, mais cohérentes avec les mesures par AFM du fabricant (pour rappel, ≈ 15 -20 nm). Aucune tendance ne peut être clairement déduite de l'influence des temps de développement et de rinçage sur la taille des nanodiamants assemblés compte-tenu de la polydispersité des assemblées.

La DTP des nanodiamants assemblés a également été estimée pour différentes valeurs de la tension d'injection des points $U_{\text{point}} = +80, +60, +40$ V sur un même échantillon. Il en résulte que la hauteur moyenne des nanodiamants varie entre 13 ± 9 nm et 17 ± 13 nm selon U_{point} . Le coefficient de variation est compris entre 69 et 76 %. L'assemblage par nanoxérographie-AFM n'est pas non plus responsable d'un tri en taille des nanodiamants piégés sur les assemblées en fonction du potentiel de surface des points (*via* la tension d'injection).

En conclusion, il apparaît que les nanodiamants sur les assemblées sont très polydisperses, avec un coefficient de variation de leur taille $C_v \approx 50$ -76 %. **Cette dispersion reflète la DTP des nanodiamants en dispersion et n'est pas influencée par le procédé d'assemblage par nanoxérographie-AFM.**

Cette forte dispersion en taille est susceptible d'avoir des répercussions sur les propriétés optiques des émetteurs contenus dans les nanodiamants. En effet, le nombre de centres NV par nanodiamant dépend notamment de la taille de la matrice de diamant [80]. Le spectre d'émission des centres NV est également modifié lorsque la taille des nanodiamants change (intensité de la raie zéro phonon, déplacement du maximum d'émission) [108]. Ce point sera discuté dans le paragraphe §III.4.3.4 du manuscrit.

III.4.3 Application au positionnement d'un centre NV unique

III.4.3.1 Paramètres expérimentaux

Nous avons vu que l'épaisseur de PMMA, les paramètres d'injection et de développement conditionnent le résultat des assemblages de nanodiamants. Nous proposons ici un protocole expérimental de nanoxérographie-AFM permettant de contrôler le nombre de nanodiamants assemblés et de sonder un très faible nombre de centres NV, jusqu'à un émetteur unique. Les expériences ont été réalisées sur un film de 25 nm de PMMA à la surface d'un substrat SiO_2/Si sans nano-antennes. La Figure III.33 représente schématiquement l'ensemble du protocole de nanoxérographie-AFM, dont les paramètres sont détaillés ci-après.

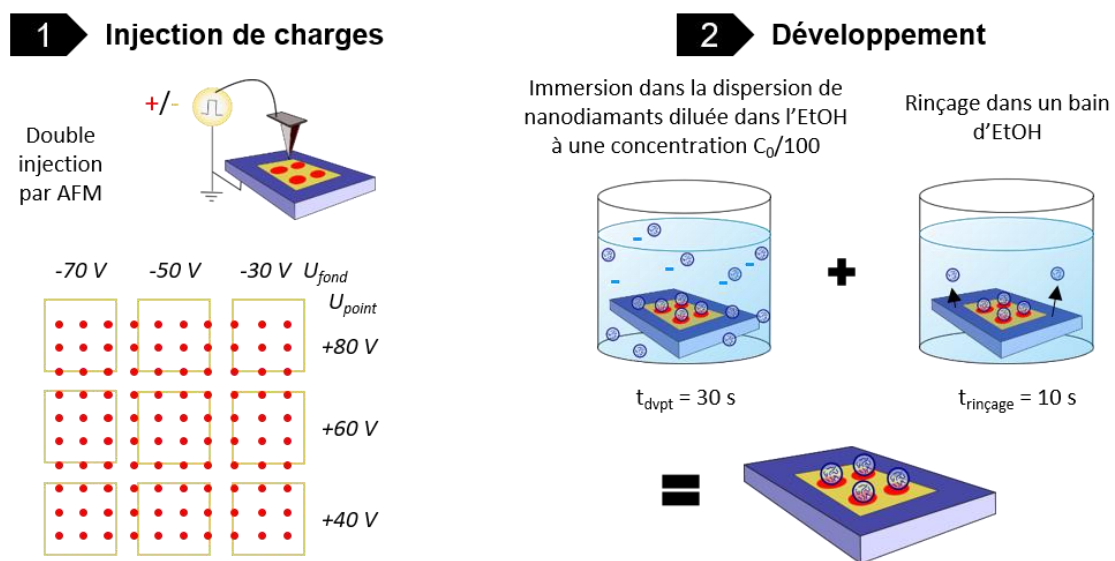


Figure III.33 : Représentation schématique du protocole de nanoxérographie-AFM pour l'assemblage d'un faible nombre de nanodiamants. Un motif de charges avec double injection est dessiné par une pointe AFM à la surface d'une couche de 25 nm de PMMA. Un réseau de 10×10 points de tensions $+80$, $+60$ et $+40$ V est injecté au-dessus d'un motif de 3×3 carrés de tensions -70 , -50 et -30 V. Le substrat est immergé dans la dispersion colloïdale de nanodiamants diluée dans l'éthanol à une concentration $C_0/100$ durant 30 s, puis immergé de nouveau dans un bain de rinçage d'éthanol pur pendant 10 s. Le substrat est séché par évaporation naturelle du dernier solvant.

III.4.3.1.A Protocole d'injection

En raison de la polydispersité des nanodiamants colloïdaux et du nombre variable d'émetteurs qu'ils contiennent, nous ne pouvons pas déterminer à priori une équivalence entre le nombre de nanodiamants assemblés et le nombre de centres NV détectables *in fine* sur les assemblées. Il est donc nécessaire d'étudier la réponse optique de plusieurs assemblées différentes avec un nombre variable et connu de nanodiamants, afin d'établir cette correspondance.

Nous avons choisi un motif de charges binaire rassemblant plusieurs configurations de double injection pour réaliser ces assemblages. Un premier motif de charges composé de 3×3 carrés de $14 \mu\text{m}$ de côté espacés de $5 \mu\text{m}$ a été injecté avec une tension d'injection U_{fond} de -

70, -50 et -30 V par colonne de 3 carrés. Un second motif formé d'un réseau de 10x10 points espacés de 5 μm a ensuite été injecté avec une tension d'injection U_{point} de +80 V pour les 3 premières lignes, +60 V pour les 4 lignes centrales et +40 V pour les 3 dernières. L'injection du motif de charges complet a duré 19 min.

Dans ces conditions, le motif chargé négativement sert de fond répulsif pour les nanodiamants, afin d'améliorer la sélectivité des assemblages. Le réseau de points chargés positivement correspond à la géométrie des assemblées de nanodiamants, attirés par la force électrophorétique. Au final, 9 combinaisons de tension d'injection [U_{fond} ; U_{point}] sont disponibles.

III.4.3.1.B Protocole de développement

Le protocole de développement utilisé ici a été choisi à partir de l'analyse des paramètres détaillée dans la section précédente. La durée d'immersion a été fixée à 30 s, pour augmenter la probabilité d'assembler des nanodiamants sur les points de faible tension d'injection tout en limitant le nombre de nanodiamants piégés sur les points de tension d'injection élevée. La dispersion a été diluée à une concentration $C_0/100$, afin d'obtenir des assemblées relativement denses, dans la limite de la répulsion Coulombienne entre nanodiamants chargés. Enfin, un temps de rinçage de 10 s a été retenu pour limiter la dégradation de la sélectivité des assemblées (il s'agit de la durée minimale reproductible expérimentalement). L'étape de développement a duré 40 s, et quelques minutes de séchage naturel (évaporation non contrôlée du dernier solvant) ont suivi le développement.

III.4.3.2 Caractérisation topographique des assemblées par AFM

La Figure III.34 montre des images de topographies AFM de quelques assemblées obtenues. On observe sur l'image de topographie de l'ensemble du motif de charges binaire de la Figure III.34(a) que le réseau d'assemblées de points est visible avec un contraste et une densité de nanodiamants variables selon les configurations d'injection.

La Figure III.34(b) permet de voir les détails de certaines zones assemblées. Le zoom sur la région 1 met en avant les bénéfices de l'utilisation des fonds répulsifs en comparaison à la surface de PMMA non chargée (la délimitation est indiquée en pointillés blancs). Le contour du fond à -70 V n'apparaît pas aligné avec celui du fond à -50 V à cause de la différence de tension d'injection et de potentiel de surface entre les deux fonds. Le fond à -70 V est plus fortement chargé, en conséquence de quoi l'élargissement du motif de charges est plus important. La sélectivité sur les fonds chargés négativement à -70 et -50 V est meilleure que sur les zones voisines. La densité de nanodiamants par assemblée sur des points entre les deux fonds est plus élevée que sur ceux-ci. La topographie de la région 2 met en avant le faible nombre de nanodiamants piégés (3 NDs) ainsi que l'excellente sélectivité dans un rayon de 2 μm tout autour. Les taches noires correspondent à des cratères dans la couche de PMMA lors de son enduction par centrifugation sur le substrat, et sont antérieures à la nanoxérographie-

AFM. Les images AFM des régions 3 à 6 montrent plusieurs exemples d'assemblages points pour des configurations d'injection différentes [U_{fond} ; U_{point}].

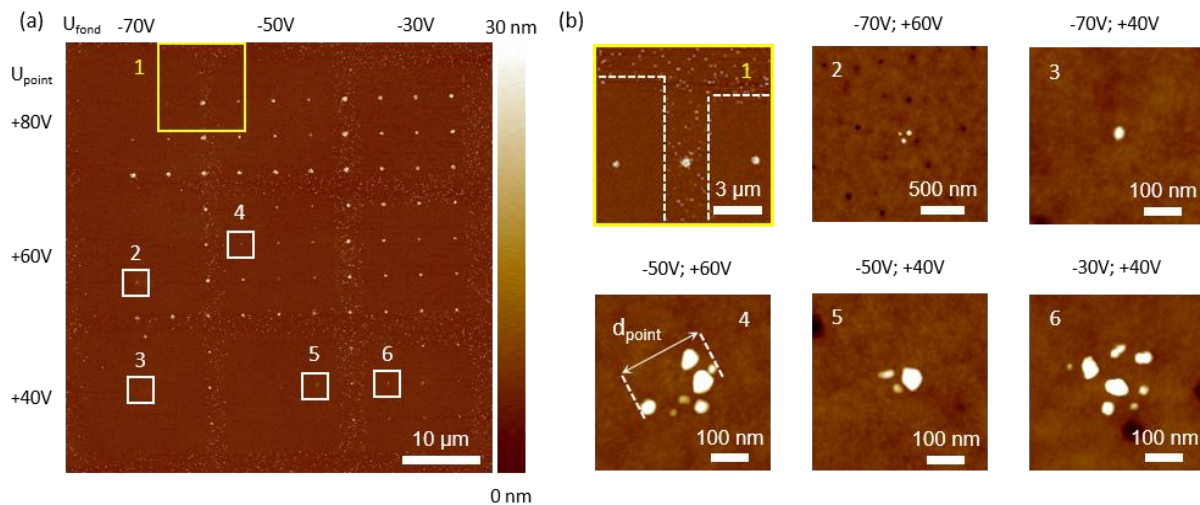


Figure III.34 : Images de topographie AFM d'assemblées points suite à une double injection pour 9 configurations [U_{fond} ; U_{point}] différentes, et un développement à une concentration $C_0/100$ avec $t_{\text{dvpt}} = 30$ s et $t_{\text{rinçage}} = 10$ s. (a) Topographie AFM du motif global. (b) Topographies AFM des 6 régions indiquées en (a). La largeur de l'assemblée d_{point} sur la région 4 est indiquée par une flèche blanche.

La Figure III.35 détaille les caractéristiques des assemblées de la Figure III.34, étendues à des configurations d'injection complémentaires. Les assemblées avec une tension d'injection des points de +80 V ne sont pas indiquées pour une meilleure visibilité des assemblées dans la limite basse des tensions.

Entre 0 et 21 nanodiamants sont assemblés par point en fonction du couple de tensions d'injection, et le diamètre des assemblées (défini comme au paragraphe §III.4.1.2 et illustré sur la zone 4 de la Figure III.34(b)) s'étend de 0 à 550 nm. Ces caractéristiques suivent deux tendances :

- Pour une même tension d'injection du fond U_{fond} , le nombre de nanodiamants et la surface qu'ils occupent augmentent avec la tension d'injection des points U_{point} .
- A U_{point} fixé, ces deux quantités décroissent lorsque l'amplitude du fond répulsif U_{fond} augmente (en valeur absolue).

Ces observations sont cohérentes avec l'évolution du potentiel de surface des motifs de charges en fonction des paramètres d'injection (cf. Figures III.23 et III.24), et de la force électrophorétique qui en résulte.

Le nombre de nanodiamants et le diamètre d'un assemblage sont gardés constants lorsque la valeur du potentiel de surface des motifs points est maintenue. Une augmentation de l'amplitude de U_{fond} doit être compensée par l'augmentation conjointe de la tension U_{point} , pour que les charges négatives et positives ainsi injectées en supplément dans le substrat s'annulent par recombinaison. Les cas [-30 V ; +30 V], [-50 V ; +50 V] et [-70 V ; +70 V] correspondent par exemple tous les trois à une moyenne de 2 nanodiamants assemblés. Les

couples de tension [-30 V ; +40 V] et [-50 V ; +60 V] permettent d'assembler environ 5 nanodiamants, et 8 nanodiamants pour les couples [-30 V ; +50 V] et [-50 V ; +70 V]. **La limite basse de 1 nanodiamant unique en moyenne est atteinte pour les configurations [-50 V ; +40 V] et [-70 V ; +60 V].** Sur les zones [-40 V ; +70 V] et [-50 V ; +70 V], les trois quarts et la moitié des quatre motifs points respectivement n'ont piégé aucun nanodiamant, le potentiel de surface étant insuffisant.

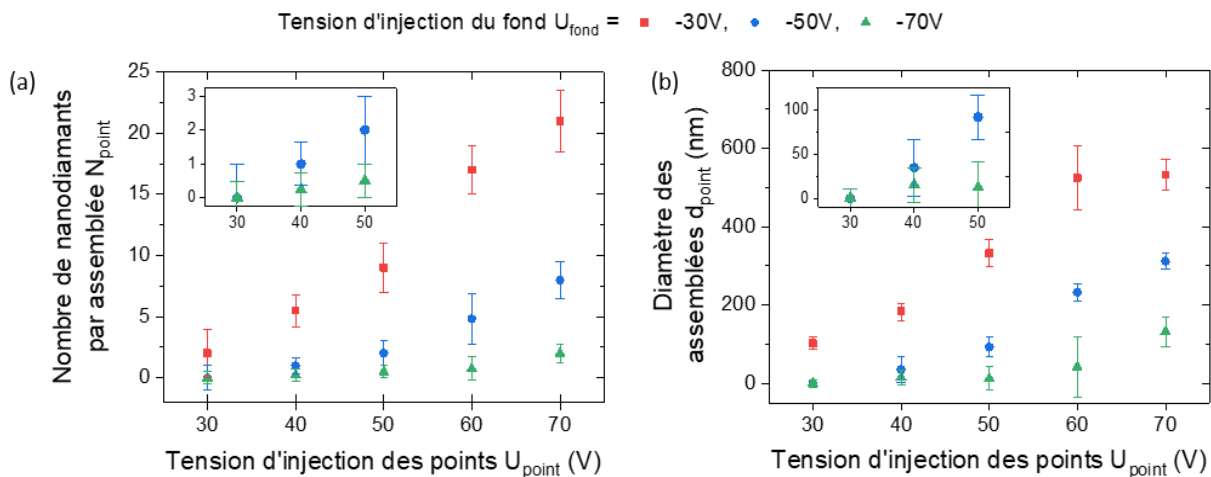


Figure III.35 : Courbes de variation (a) du nombre de nanodiamants de hauteur supérieure à 10 nm et (b) du diamètre des assemblées en fonction de la tension d'injection des points, pour les trois tensions d'injection des fonds.

Par ailleurs, **la répétabilité entre différentes assemblées d'une même configuration d'injection (quantifiée par l'écart-type associé aux valeurs moyennes de N_{point} ou d_{point} et représentée par des barres d'erreurs verticales) est satisfaisante.** Pour la configuration [-50 V ; +40 V] par exemple, nous avons compté 2, 0, 1, 1, 1 et 1 nanodiamants assemblés sur les six points de charges de la zone.

Enfin, en considérant que la précision sur la position des assemblées correspond à la moitié de leur diamètre (c'est-à-dire au rayon des assemblées), **la résolution spatiale des assemblées est de 50 nm environ pour une assemblée de 2 nanodiamants (à [-30 V ; +30 V]),** et de 275 nm pour l'assemblée avec le nombre moyen de nanodiamants par point le plus élevé, soit 21 nanodiamants (à [-30 V ; +80 V]).

III.4.3.3 Modélisation de l'assemblage de nanodiamants

Pour mieux comprendre le mécanisme d'assemblage des nanodiamants sur ce type de motifs de charges avec une double injection, des simulations numériques ont été réalisées par Yannick Hallez du Laboratoire de Génie Chimique (LGC). Celles-ci ont permis dans un premier temps d'évaluer la part des effets électrophorétiques et diélectrophorétiques impliqués dans l'assemblage dirigé des nanodiamants sur les points de charges. Un modèle a ensuite été élaboré pour estimer le nombre de nanodiamants par point et le diamètre des assemblées attendus selon le potentiel de surface mesuré par AM-KFM, et comparer ces valeurs avec les résultats expérimentaux (pour les configurations à $U_{\text{fond}} = -30$ V).

III.4.3.3.A Forces électrostatiques impliquées dans l'assemblage dirigé

Pour vérifier l'hypothèse avancée dans les sections §III.3 et §III.4 de la prévalence de la force électrophorétique sur la force diélectrophorétique lors de ce type d'assemblage, des simulations numériques permettant de visualiser le champ de la force électrostatique exercée sur des nanodiamants chargés négativement et non-chargés ont été réalisées.

Dans ces simulations, les nanodiamants ont été modélisés par des nano-sphères de rayon $a = 20$ nm et portant une densité de charges de surface $\sigma_{ND} = -0,1$ e/nm². Les constantes diélectriques des nanodiamants et du solvant ont été fixées à $\epsilon_{ND} = 7,6$ et $\epsilon_{sol=EtOH} = 24,5$ respectivement. Nous avons considéré la surface du substrat à une hauteur $z = 0$ nm et un point de charge à la position $x = 0$ nm.

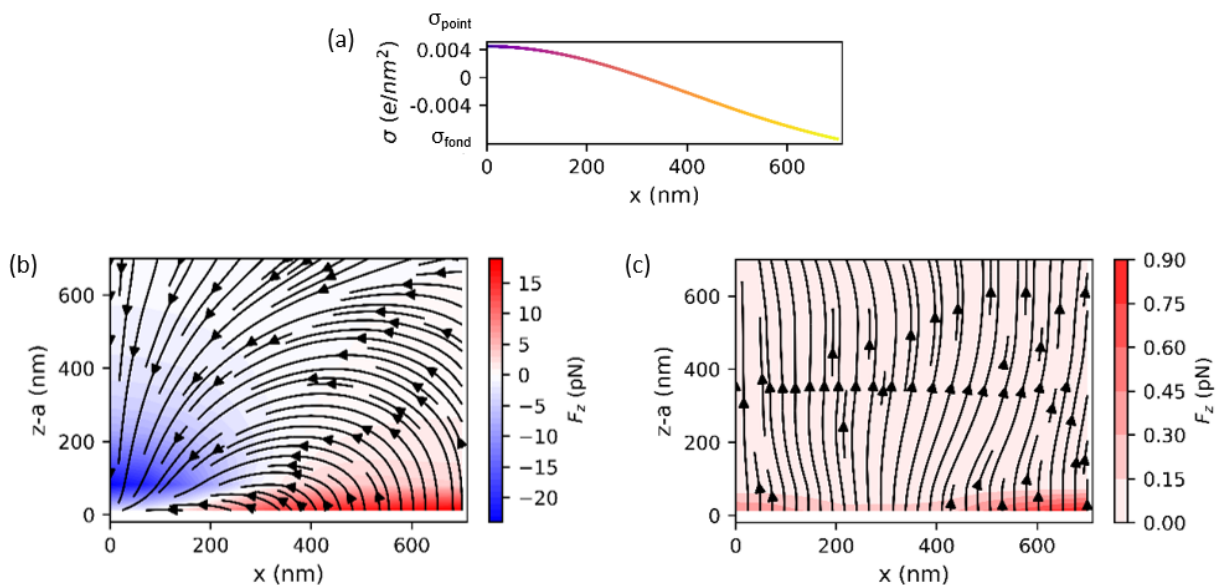


Figure III.36 : (a) Profil de la densité de charges de surface σ utilisée pour modéliser un point de charges positif ($\sigma = \sigma_{point}$) centré en $x = 0$ nm sur un fond chargé négativement ($\sigma = \sigma_{fond}$) au niveau du substrat ($z = 0$ nm). (b-c) Lignes de champ de la force électrostatique exercée sur un nanodiamant (a) chargé négativement ($\sigma_{ND} = -0,1$ e/nm²) ou (b) non chargé. L'échelle de couleur représente l'intensité de la force électrostatique normale au substrat.

La Figure III.36(a) présente le profil de la densité de charges de surface utilisé pour modéliser le point de charge positif et le fond chargé négativement, mimant le potentiel de surface mesuré par AM-KFM sur les points et sur le fond pour la configuration d'injection [-30 V ; +60 V]. La densité de charges est comprise entre $\sigma_{fond} = -0,0127$ e/nm² en dehors du point et $\sigma_{point} = +0,0045$ e/nm² au centre de celui-ci et sa FWHM est de 950 nm.

Le champ électrostatique autour du motif de charges a été déterminé en résolvant l'équation de Poisson-Boltzmann dans le solvant et l'équation de Laplace dans le nanodiamant. La longueur de Debye κ^{-1} caractérise la taille de la double couche électrique autour des nano-particules et au voisinage du substrat (cf. §III.2.4), et a été fixée à $\kappa^{-1} = 2$ μ m. De cette manière, les résultats sont indépendants de la concentration en sels de la solution.

La Figure III.36(b) décrit l'influence du champ électrostatique sur le mouvement des nanodiamants. Ceux-ci sont repoussés par le fond chargé négativement et attirés par le point

chargé positivement. La force électrostatique attractive est de l'ordre de 25 pN et l'interaction répulsive est d'environ 15 pN au niveau du fond.

Pour évaluer la part de la force diélectrophorétique dans ces résultats, les simulations ont été répétées en considérant cette-fois des nano-sphères non chargées. Il est visible sur la Figure III.36(c) que dans ce cas-ci, la force électrostatique est répulsive sur l'ensemble de la surface, avec un maximum d'environ 1 pN (inférieur au cas précédent).

D'après les équations (III.18) et (III.20), la force diélectrophorétique est proportionnelle au produit du facteur de Clausius-Mossotti et du terme $\nabla(E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)$ (cf. §III.2.4). Dans les conditions considérées ici, le facteur de Clausius-Mossotti est négatif ($\epsilon_{ND} < \epsilon_{sol}$). D'après la Figure III.36(c), l'écrantage du champ électrique généré par le motif de charges est non-linéaire dans le solvant, et la composante $|E_z|$ est maximale au plus près de la surface (à la fois au niveau du point de charge et du fond). Par conséquent, l'interaction diélectrophorétique entre les nanodiamants et le substrat est répulsive. D'autre part, même si un gradient de potentiel existe également dans les directions latérales (du fait du gradient de la densité de charge), les variations de E_x^2 et E_y^2 sont faibles en comparaison de celles de E_z^2 .

Ces simulations confirment le rôle majeur que joue la force électrophorétique dans l'assemblage des nanodiamants sur les points de charges. La force diélectrophorétique tend quant à elle à améliorer la sélectivité des assemblées en repoussant les nanodiamants de la surface et du fond chargé négativement.

III.4.3.3.B Nombre de nanodiamants et diamètre des assemblées

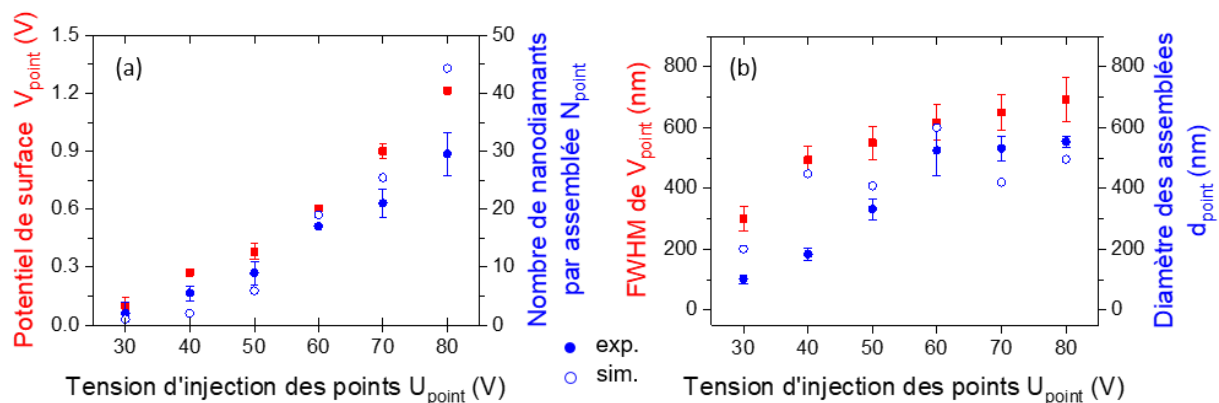


Figure III.37 : Caractéristiques des potentiels de surface des points de charges et des assemblées de nanodiamants en fonction de la tension d'injection des points U_{point} . Le fond est chargé négativement avec une tension d'injection $U_{fond} = -30$ V. L'amplitude maximale du potentiel de surface des points de charges en (a) et leur FWHM en (b) sont issues des mesures AM-KFM et tracées en carrés rouges (axes de gauche). Le nombre de nanodiamants par assemblée en (a) et le diamètre des assemblées en (b) sont extraits des images de topographie AFM et indiqués par des ronds bleus pleins, ou calculés numériquement et représentés par des ronds bleus ouverts (axes de droite).

Des simulations numériques ont ensuite été effectuées afin d'estimer le nombre de nanodiamants par point chargé et le diamètre des assemblées en fonction du potentiel de

surface des points et de comparer ces résultats avec les caractéristiques expérimentales relevées par AFM sur les assemblées. Nous nous sommes pour cela concentrés sur la configuration d'injection avec un fond chargé négativement à $U_{\text{fond}} = -30 \text{ V}$ ²¹.

La Figure III.37 décrit l'influence de la tension d'injection des points sur le potentiel de surface mesuré par AM-KFM sur les points de charges (amplitude maximale et largeur à mi-hauteur, en carrés rouges) et les caractéristiques des assemblées issues des images de topographie-AFM²² (nombre de nanodiamants par point et diamètre des assemblées, en ronds bleus pleins) montrées précédemment.

Comme expliqué précédemment, la quantité de charges injectées sur les points augmente avec U_{point} . La tension seuil d'injection est ici de +30 V. Pour $U_{\text{point}} \geq +30 \text{ V}$, le potentiel de surface varie entre +100 mV et +1,2 V et sa FWHM entre 300 nm et 690 nm. Par conséquent, le nombre moyen de nanodiamants assemblés sur ces points est compris entre 2 et 30 NDs, et le diamètre de ces assemblées varie entre 102 et 552 nm. Le diamètre des assemblées est toujours inférieur de plus d'une centaine de nanomètres à la FWHM des potentiels de surface relevés par AM-KFM sur les points.

Ces mêmes caractéristiques des assemblées ont été simulées avec un algorithme de dynamique Brownienne couplé au calcul du champ électrostatique pour modéliser la trajectoire des nanodiamants jusque sur les assemblées. Entre 20 et 40 nano-sphères ont été placées dans un domaine de simulation de 1 à 2 μm de large, de 500 nm de hauteur et de 80 nm de profondeur, comportant un point de charge positif en $x = 0 \text{ nm}$ et $z = 0 \text{ nm}$ (tel que représenté sur la Figure III.36). Le profil de la densité de charges de surface dans le substrat a été établi pour chaque configuration d'injection [$U_{\text{fond}} = -30 \text{ V}$; $U_{\text{point}} = +30$ à $+80 \text{ V}$] de manière à correspondre aux profils des potentiels de surface (amplitude maximale, FWHM) mesurés par AM-KFM et indiqués sur la Figure III.37. La densité de charges surfacique des nanodiamants a été fixée à $\sigma_{\text{ND}} = -0,1 \text{ e/nm}^2$ comme précédemment. Cette valeur a été déduite empiriquement²³ de manière à ce que la valeur de $N_{\text{point}}(+60 \text{ V})$ mesurée expérimentalement et calculée numériquement coïncident, puis a été utilisée dans l'ensemble des simulations.

²¹ L'effet répulsif est trop faible en dessous de $|-30| \text{ V}$, et la mesure par AM-KFM sous-estime trop les potentiels de surface des points sur des fonds à une tension supérieure à $|-30| \text{ V}$ pour qu'ils puissent être extraits des cartographies de potentiels de surface.

²² Le nombre de nanodiamants par assemblée N_{point} et le diamètre des assemblées d_{point} sont extraits des images de topographie-AFM de la Figure III.35 commentée plus haut dans cette section.

²³ Nous n'avons pas utilisé la valeur de la charge effective des nanodiamants approximée à partir de la mesure de leur mobilité électrophorétique par DLS. En effet les nanodiamants colloïdaux ne sont pas sphériques (forme très irrégulière) et sont très polydisperses, ce qui fausse les estimations du potentiel zêta de la dispersion (et également du diamètre des nanodiamants).

Les résultats de ces simulations sont représentés par des ronds bleus ouverts sur la Figure III.37. Le nombre de nanodiamants par assemblée calculé numériquement est en bon accord avec les données expérimentales sur l'ensemble des tensions d'injection des points considérées (Figure III.37(a)). Seule la configuration à $U_{\text{point}} = +80$ V surestime le nombre de nanodiamants effectivement adsorbés sur les points ($\Delta N_{\text{point}} = 14$ NDs). Les valeurs du diamètre des assemblées concordent également (Figure III.37(b)). Même si des variations individuelles de d_{point} sont visibles, la tendance générale est similaire pour les simulations et les mesures expérimentales et le diamètre des assemblées augmente avec U_{point} . Ces résultats confirment également que le diamètre des assemblées est inférieur à la FWHM des points de charges, contribuant à améliorer la précision sur la position des assemblées.

En conclusion, malgré les différentes approximations et postulats utilisés (en particulier sur la valeur de σ_{ND}), **les caractéristiques des assemblées calculées numériquement sont en bon accord avec les données expérimentales. Ces simulations confirment que la force électrophorétique gouverne la dynamique d'assemblage des nanodiamants sur les points de charges, et appuient les tendances observées expérimentalement concernant l'augmentation de N_{point} et de d_{point} avec la tension d'injection des points.** Le nombre minimum de nanodiamants par assemblée descend ainsi jusqu'à 1-2 en moyenne dans les deux cas lorsque la tension d'injection des points est appropriée ($U_{\text{point}} = +30$ V).

III.4.3.4 Caractérisation optique des assemblées par microscopie confocale

III.4.3.4.A Luminescence des assemblées de nanodiamants

Le signal de luminescence des assemblées a été enregistré par microscopie confocale sous excitation continue avec un faisceau laser polarisé linéairement à la longueur d'onde $\lambda_L = 532$ nm, à une densité de $0,197$ MW/cm². Le laser a été focalisé sur la surface de l'échantillon avec un objectif de grandissement x100 et d'ouverture numérique NA = 0,9. Un filtre dichroïque à 550 nm et un filtre passe-haut à 600 nm ont été utilisés pour collecter préférentiellement le signal de luminescence des centres NV chargés négativement, dont le spectre s'étend entre 600 et 800 nm.

Des cartographies de luminescence des assemblées ainsi reconstruites sont présentées sur la Figure III.38(a). La cartographie de gauche montre le signal de photoluminescence provenant des nanodiamants sur la région 1 de la Figure III.34, avec une échelle logarithmique. On observe que sur PMMA non chargé (hors motif), les nanodiamants résiduels déposés aléatoirement luminescent. L'absence de luminescence sur les fonds répulsifs (et hors assemblée) est en accord avec la sélectivité constatée sur les topographies AFM. Le signal le plus intense provient du point assemblé entre les deux fonds, où la densité de nanodiamants est la plus importante. En comparaison, l'assemblée de nanodiamants voisine (même ligne, fond chargé à -50 V) émet un signal de photoluminescence plus faible.

Les cartographies de luminescence du milieu et de droite sur la Figure III.38(a) montrent l'intensité de luminescence d'une assemblée de 1 et 25 nanodiamants respectivement. Le nombre maximum de photons émis par unité de temps est multiplié par 11 sur l'assemblage de 25 nanodiamants. Une coupe suivant l'axe central des assemblées a permis d'estimer la largeur à mi-hauteur du signal de luminescence. Elle est de 351 nm pour l'assemblage de 1 nanodiamant, en accord avec la valeur théorique de ≈ 360 nm du spot laser d'excitation (équation (I.35) et Figure III.38(b)). Elle est de 548 nm pour l'assemblage de 25 nanodiamants, corrélée à une extension latérale de l'assemblage plus élevée (570 nm). Ces résultats sont cohérents avec les images de topographies commentées précédemment, et confirment la dépendance du profil et de l'intensité du signal de luminescence émis par les nanodiamants avec les caractéristiques des assemblées (sélectivité, nombre de nanodiamants, diamètre).

Le filtre passe-haut à 600 nm a été retiré pour enregistrer les spectres d'émission présentés sur la Figure III.38(b-c).

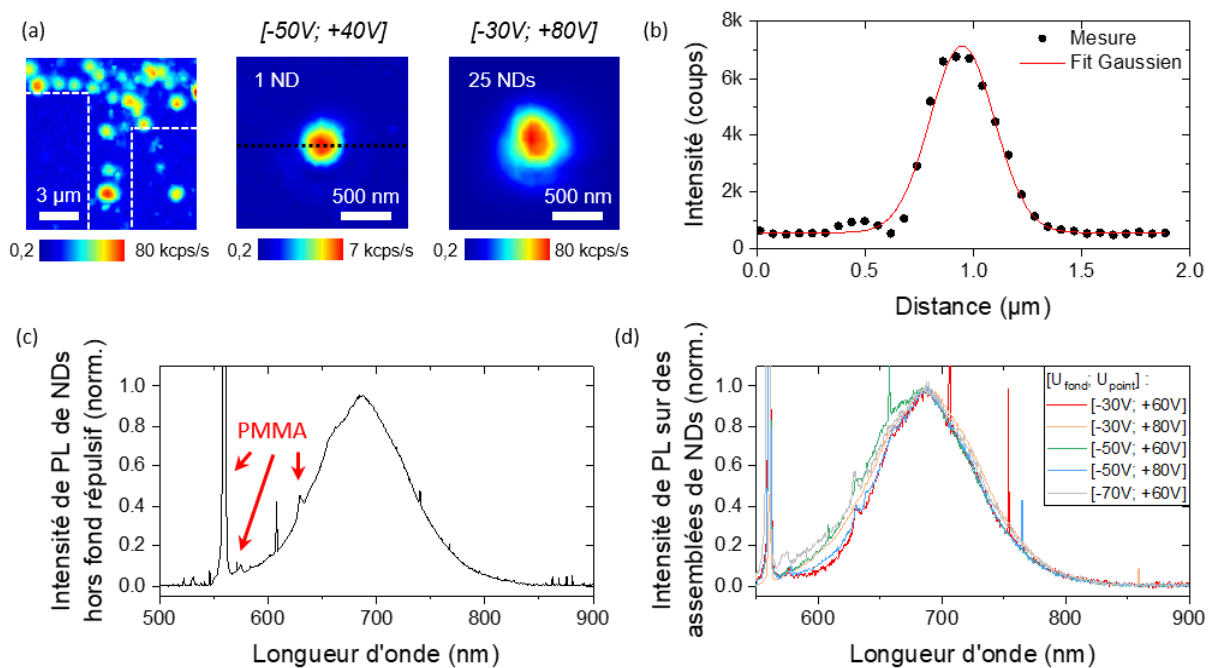


Figure III.38 : (a) Cartographies de luminescence enregistrées entre deux fonds répulsifs à -70 et -50 V (à gauche, en échelle logarithmique), sur une assemblée à [-50V; +40V] de 1 nanodiamant (au centre) et à [-30V; +80V] avec 25 nanodiamants (à droite). (b) Profil d'intensité associé à la coupe en pointillé sur la cartographie centrale (1 nanodiamant). Les données expérimentales sont ajustées par une fonction gaussienne. La largeur à mi-hauteur est de 351 nm. (c) Spectre d'émission moyenné sur 20 mesures expérimentales d'ensembles de nanodiamants aléatoirement disposés sur la surface de PMMA. Les pics associés à l'épaisseur de PMMA sont indiqués par trois flèches rouges à 560, 575 et 630 nm. (d) Spectres d'émission typiques relevés sur des assemblées de points de configuration d'injection $[U_{\text{fond}}; U_{\text{point}}]$ différentes.

Des spectres de luminescence de centres NV contenus dans des nanodiamants déposés non-sélectivement sur la surface de PMMA (en dehors de tout motif de charges) ont été enregistrés de manière aléatoire. La Figure III.38(c) montre un spectre moyenné sur 20 de ces spectres d'émission de référence. La largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 100 nm, centrée autour de 687 nm. Les pics à 560 nm, 575 nm et 630 nm sont attribués à la luminescence

parasite de l'épaisseur de PMMA de 25 nm (et indiqués par les flèches rouges sur la Figure III.38(c)), car ils sont visibles également sur des spectres enregistrés sur PMMA sans nanodiamants. Le pic intermédiaire ne correspond donc pas à la raie zéro phonon (ZPL) caractéristique du centre NV⁰ à $\lambda_{ZPL}^0 = 575$ nm.

La ZPL du centre NV⁻ correspondant à une longueur d'onde de $\lambda_{ZPL}^- = 637$ nm n'est pas visible sur ce spectre moyenné (contrairement au Chapitre II où elle semblait plus visible) et elle l'est très faiblement sur certains spectres isolés, autour de 640 nm environ. Une raison qui pourrait être avancée pour expliquer ce phénomène serait que dans cette configuration expérimentale, la présence du PMMA affecte le spectre d'émission des centres NV et soit à l'origine de la forte diminution de la ZPL. A la forme du spectre (position du maxima, symétrie) cependant, **nous pouvons considérer qu'il s'agit de centres NV chargés négativement.**

Des spectres de luminescence typiques enregistrés sur des assemblées de configuration d'injection et de nombre de nanodiamants variables sont présentés sur la Figure III.38(d). Aucun décalage significatif de la position du maximum d'émission n'est constaté par rapport au spectre III.38(c) de référence. Les trois raies d'émission associées à l'épaisseur de PMMA sont présentes sur ces spectres également. La modification légère de la forme des spectres de la Figure III.38(d) est due aux différences de couplage entre la transition radiative du centre NV et les phonons de la nano-particule de diamant.

L'intensité de luminescence émise par les centres NV sur diverses assemblées a été quantifiée à partir des cartographies de luminescence. Nous avons relevé les valeurs de l'intensité de luminescence intégrée spatialement sur l'ensemble des nanodiamants d'une assemblée (appelée « intensité totale ») afin de tenir compte du signal émis par la totalité des émetteurs.

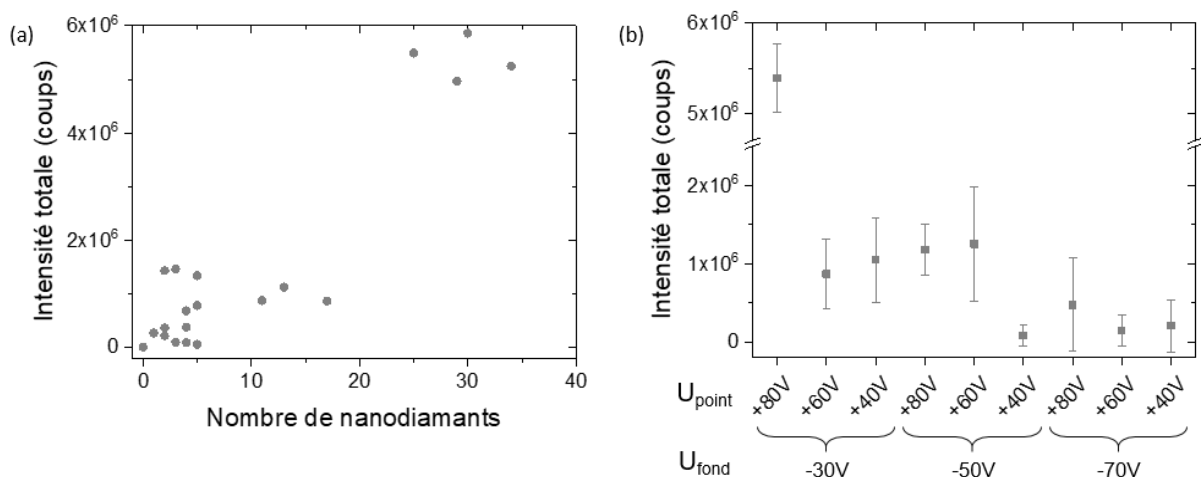


Figure III.39 : Intensité de luminescence émise par les nanodiamants intégrée sur l'ensemble de la surface couverte par les nanodiamants des assemblées en fonction (a) du nombre de nanodiamants et (b) de la configuration d'injection.

L'intensité de luminescence totale en fonction du nombre de nanodiamants des assemblées et des configurations d'injection respectivement est indiquée sur la Figure III.39.

D'après la Figure III.39(a), l'intensité de luminescence sur les assemblées augmente globalement avec le nombre de nanodiamants qu'ils contiennent. Cependant, on observe également que l'intensité totale de luminescence varie parfois pour un même nombre de nanodiamants. Plusieurs articles ont mis en évidence la dépendance de l'intensité de luminescence des centres NV avec la taille de la matrice diamant, l'orientation du centre NV et sa position dans le nanodiamant, l'environnement local, ou la polarisation laser [5], [84], [109]–[113]. En dehors de la polarisation laser, ces paramètres ne sont pas contrôlables dans notre dispositif de nanoxérographie-AFM, et nous avons vu que les nanodiamants sont fortement polydisperses.

Enfin, la représentation de l'intensité lumineuse en fonction des configurations d'injection sur la Figure III.39(b) permet d'établir une corrélation directe entre les tensions d'injection combinées U_{point} et U_{fond} et le signal de luminescence émis par les centres NV contenus dans les nanodiamants assemblés.

III.4.3.4.B Détection des centres NV contenus dans les nanodiamants

Identifier le nombre d'émetteurs contenus dans les nanodiamants est essentiel pour caractériser optiquement les assemblées réalisées par nanoxérographie-AFM. Pour cela, les fonctions d'autocorrélation en intensité ont été enregistrées sur les différentes assemblées. Les valeurs de $g^2(0)$ au retard nul ainsi relevées permettent de quantifier l'unicité des centres NV et de déterminer si la statistique d'émission correspond à celle d'une source quantique (cf. Chapitre I).

La Figure III.40(a) met en avant les courbes d'autocorrélation et spectres d'émission de deux assemblées. Les fonctions d'autocorrélation ont été enregistrées avec une puissance d'excitation P_{exc} de 2,63 mW et 5,8 mW respectivement. Ces deux exemples correspondent à des assemblées de configurations d'injection différentes, composées de 25 NDs (cas n°1) et 5 NDs (cas n°2). **Dans les deux situations, on observe un dégroupement de photons au retard nul, associé à une valeur $g^2(0) < 1$.** Ce phénomène de dégroupement de photons démontre la nature quantique de la lumière émise. Le premier cas est associé à environ 8 centres NV, tandis que **le second cas correspond à 1 centre NV unique.** Les valeurs $g^2(0) > 1$ constatées sur la fonction d'autocorrélation du cas n°2 autour du retard nul représentent un groupement de photons (superposé au dégroupement de photons à retard nul) dû à la présence d'un état métastable dans la structure énergétique du centre NV⁻. Cet effet est observé à une puissance d'excitation laser élevée [114]. Les spectres d'émission de ces deux assemblées de NV/NDs ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales que sur la Figure III.40(c-d) (sans filtre passe-haut à 600 nm), et confirment l'état de charge négatif des centres NV.

Le nombre d'émetteurs assemblés sur un motif de charges en fonction du nombre de nanodiamants et de la configuration d'injection est déduit des courbes d'autocorrélation et représenté sur la Figure III.40(b-c). Le nombre d'émetteurs augmente avec le nombre de nanodiamants. Cette tendance est cohérente avec l'évolution de l'intensité de luminescence commentée sur la Figure III.40(a). Aussi, **ces résultats montrent qu'il n'est pas nécessaire ni**

souhaitable d'assembler un nanodiamant unique dans le but de sonder un centre NV unique. Pour sonder statistiquement entre 1 et 5 centres NV, les assemblées doivent par exemple être composés de 1 à 15 nanodiamants.

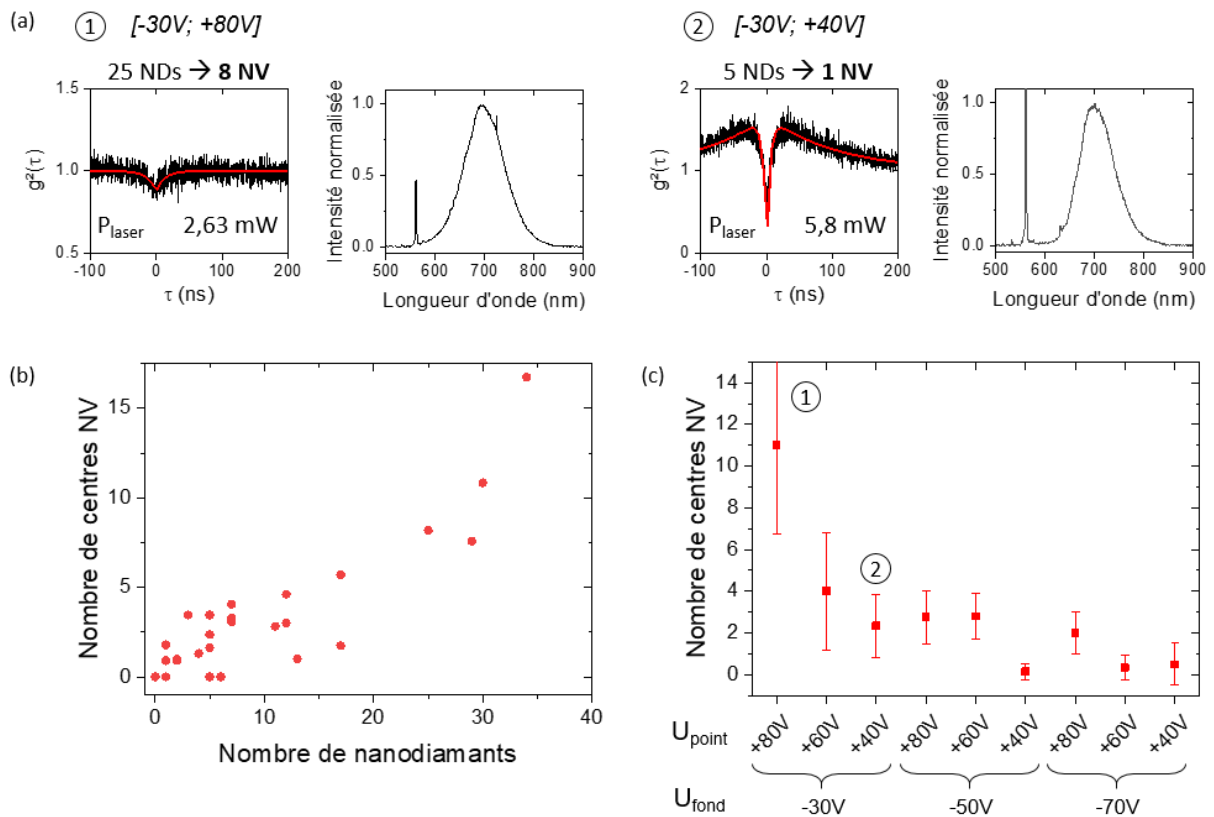


Figure III.40 : (a) Fonctions d'autocorrélation en intensité et spectres d'émission associés à deux assemblées distinctes. Les courbes en rouge sur les mesures de $g^2(\tau)$ correspondent à des ajustements individuels par un modèle à deux ou trois niveaux respectivement. (b-c) Evolution du nombre de centres NV en fonction (b) du nombre de nanodiamants et (c) de la configuration d'injection.

Réaliser des assemblages en parallèle avec un nombre élevé de motifs dans des conditions expérimentales similaires permet donc d'augmenter la probabilité d'obtenir le nombre de centres NV souhaité. Le graphique de la Figure III.40(c) indique les paramètres d'injection à choisir pour le procédé de nanoxérographie-AFM selon l'objectif de nombre moyen de centres NV souhaité. Ce nombre varie entre 0-1 et 11 en moyenne. Les valeurs de cette figure sont cohérentes avec l'évolution du nombre de nanodiamants et de l'intensité de luminescence des assemblages en fonction de la configuration d'injection. Augmenter l'amplitude de tension du fond répulsif U_{fond} permet de diminuer le nombre d'émetteurs contenus dans les assemblages nanodiamants. Diminuer la tension des points à U_{fond} fixe permet de diminuer d'autant plus le nombre de centres NV. La reproductibilité de telles expériences est de fait limitée par la variabilité du nombre d'émetteurs par nanodiamant, et pourrait être améliorée en changeant la dispersion colloïdale de nanodiamants utilisée de manière à travailler avec une plus faible dispersion sur ces valeurs.

III.5 Conclusion du Chapitre III

Nous avons choisi de réaliser les assemblages de nanodiamants par nanoxérographie-AFM. Cette méthode d'assemblage électrostatique utilisée dans l'équipe Nanotech du LPCNO combine des avantages de rapidité d'assemblage (moins de 1 min pour l'étape de développement peu importe le nombre de motifs) et de sélectivité des assemblées (0,1 NDs/ μm^2 sur fond répulsif), mais n'a pas été appliquée jusqu'alors à l'assemblage de nanodiamants uniques.

Le procédé de nanoxérographie a été adapté afin de maximiser la force électrophorétique et obtenir des assemblées localisées, sélectives, avec peu de nanodiamants. Nous avons pour cela sélectionné des nanodiamants colloïdaux commerciaux dispersés dans de l'eau déionisée (que nous avons dilués ensuite dans de l'éthanol) et chargés négativement, et un motif de charges avec une double injection dont des points chargés positivement. L'injection a été effectuée par AFM dans une épaisseur de 25 nm de PMMA sur un substrat SiO_2/Si .

Nous avons étudié dans un premier temps l'influence de certains paramètres de développement sur le nombre de nanodiamants assemblés, l'extension latérale des assemblées, leur densité et leur sélectivité. Nous avons choisi de poursuivre l'optimisation du procédé de nanoxérographie-AFM avec les paramètres $t_{\text{dvpt}} = 30$ s, $C = 2,27 \cdot 10^{12}$ NDs/mL et $t_{\text{rinçage}} = 10$ s qui constituent un bon compromis entre les différents critères évoqués plus haut.

Des assemblages ont été réalisés sur un motif global de double injection combinant 9 configurations d'injection différentes $U_{\text{fond}}/U_{\text{point}}$ avec les paramètres de développement retenus. Dans ces conditions, l'expérience dure 20 min au total pour 100 assemblées. Les résultats montrent que le nombre de nanodiamants assemblés varie en moyenne de 0 ([-50 V, -70 V ; +30 V]) à plus de 20 NDs ([-30 V ; +70 V]), équivalents à des assemblées de diamètre compris entre 0 (pas d'assemblage) et ≈ 550 nm. La résolution spatiale d'une assemblée de 2 nanodiamants est de 50 nm, bien inférieure à la FWHM de 300 nm du motif de charges associé et mesuré par AM-KFM. Ces résultats démontrent la possibilité d'assembler statistiquement 1 nanodiamant unique ([-50 V ; +40 V] et [-70 V ; +60 V]) par nanoxérographie-AFM. Les simulations numériques réalisées ont confirmé la prévalence de la force électrophorétique sur la force diélectrophorétique dans le processus d'assemblage des nanodiamants, et ont montré un bon accord entre les caractéristiques topographiques expérimentales et théoriques des assemblées.

La caractérisation optique de cet échantillon a été effectuée dans notre équipe NeO au CEMES. Les cartographies de luminescence attestent que la sélectivité sur fond répulsif est suffisante pour sonder le signal provenant spécifiquement des assemblées de nanodiamants. Les spectres de luminescence enregistrés sur diverses assemblées révèlent que les centres NV sont chargés négativement. Trois pics d'émission à 560, 575, et 630 nm sont également attribués à une luminescence parasite provenant du PMMA. Pour autant, ces raies sont très fines et ne perturbent pas l'identification de la signature spectrale des centres NV.

Enfin, le nombre d'émetteurs augmente de 0 à >15 centres NV pour un nombre de nanodiamants par assemblée compris entre 0 et 30 NDs. Seule une faible proportion de nanodiamants sont luminescents. Ceux-ci contiennent également un nombre variable d'émetteurs (comme indiqué par le fabricant), puisque trois assemblées à 1 ND par exemple sont associées à un nombre de 0, 1 ou 2 centres NV. En raison de cette statistique, il est raisonnable d'assembler entre 1 et 5 nanodiamants environ pour étudier un centre NV unique.

L'ensemble de ces résultats a donné lieu à une publication co-écrite avec Y. Hallez, V. Larrey, F. Fournel, E. Palleau, V. Paillard, A. Cuche et L. Ressler et parue dans le journal *Nanotechnology* [115].

Finalement, nous connaissons maintenant les paramètres de nanoxérographie-AFM à appliquer pour obtenir des assemblées sélectives de nanodiamants de caractéristiques spécifiques (nombre de nanodiamants, diamètre des assemblées). Nous disposons des outils nécessaires pour étudier les propriétés optiques (intensité de photoluminescence, spectre d'émission, nombre d'émetteurs) d'assemblées contenant un centre NV unique ou quelques centres NV. Ces résultats seront exploités dans le chapitre suivant pour transposer le procédé d'assemblage de nanodiamants par nanoxérographie-AFM à des substrats nano-structurés afin d'étudier le couplage entre des centres NV et le champ proche de nano-antennes de silicium.

III.6 Références du Chapitre III

- [1] E. Bermúdez-Ureña *et al.*, Coupling of individual quantum emitters to channel plasmons. *Nature Communications* **6** 7883 (2015).
- [2] S. Kumar *et al.*, Generation and Controlled Routing of Single Plasmons on a Chip. *Nano Letters* **14** 663-669 (2014).
- [3] S. Kumar, A. Huck, et U. L. Andersen, Efficient Coupling of a Single Diamond Color Center to Propagating Plasmonic Gap Modes. *Nano Letters* **13** 1221-1225 (2013).
- [4] A. Huck *et al.*, Controlled Coupling of a Single Nitrogen-Vacancy Center to a Silver Nanowire. *Physical Review Letters* **106** 096801 (2011).
- [5] S. Schietinger *et al.*, Plasmon-Enhanced Single Photon Emission from a Nanoassembled Metal-Diamond Hybrid Structure at Room Temperature. *Nano Letters* **9** 1694-1698 (2009).
- [6] A. Cuche *et al.*, « Deterministic » Quantum Plasmonics. *Nano Letters* **10** 4566-4570 (2010).
- [7] A. Cuche *et al.*, Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip. *Optics Express* **17** 19969 (2009).
- [8] S. Schietinger, T. Schröder, et O. Benson, One-by-One Coupling of Single Defect Centers in Nanodiamonds to High-Q Modes of an Optical Microresonator. *Nano Letters* **8** 3911-3915 (2008).
- [9] T. van der Sar *et al.*, Nanopositioning of a diamond nanocrystal containing a single nitrogen-vacancy defect center. *Applied Physics Letters* **94** 173104 (2009).
- [10] T. van der Sar *et al.*, Deterministic nanoassembly of a coupled quantum emitter-photonic crystal cavity system. *Applied Physics Letters* **98** 193103 (2011).
- [11] A. Issa *et al.*, One Strategy for Nanoparticle Assembly onto 1D, 2D, and 3D Polymer Micro and Nanostructures. *ACS Applied Materials & Interfaces* **13** 41846-41856 (2021).
- [12] X. Xu *et al.*, Towards the integration of nanoemitters by direct laser writing on optical glass waveguides. *Photonics Research* **8** 1541-1550 (2020).
- [13] A. W. Schell *et al.*, Three-dimensional quantum photonic elements based on single nitrogen vacancy-centres in laser-written microstructures. *Scientific Reports* **3** 1577 (2013).
- [14] D. Ge *et al.*, Hybrid plasmonic nano-emitters with controlled single quantum emitter positioning on the local excitation field. *Nature Communications* **11** 3414 (2020).
- [15] G. E. Lio *et al.*, Integration of Nanoemitters onto Photonic Structures by Guided Evanescent-Wave Nano-Photopolymerization. *The Journal of Physical Chemistry C* **123** 14669-14676 (2019).
- [16] X. Zhou *et al.*, Two-Color Single Hybrid Plasmonic Nanoemitters with Real Time Switchable Dominant Emission Wavelength. *Nano Letters* **15** 7458-7466 (2015).
- [17] X. Zhou *et al.*, Selective Functionalization of the Nanogap of a Plasmonic Dimer. *ACS Photonics* **2** 121-129 (2015).
- [18] S. G. Rao *et al.*, Directed Assembly of Nanodiamond Nitrogen-Vacancy Centers on a Chemically Modified Patterned Surface. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6** 12893-12900 (2014).
- [19] J. C. Love *et al.*, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews* **105** 1103-1170 (2005).

-
- [20] M. Jiang *et al.*, Reusable Inorganic Templates for Electrostatic Self-Assembly of Individual Quantum Dots, Nanodiamonds, and Lanthanide-Doped Nanoparticles. *Nano Letters* **15** 5010-5016 (2015).
- [21] M. Kianinia *et al.*, Robust, directed assembly of fluorescent nanodiamonds. *Nanoscale* **8** 18032-18037 (2016).
- [22] C. Kinnear *et al.*, Directed Chemical Assembly of Single and Clustered Nanoparticles with Silanized Templates. *Langmuir* **34** 7355-7363 (2018).
- [23] L. Malaquin *et al.*, Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly. *Langmuir* **23** 11513-11521 (2007).
- [24] Y. Cui *et al.*, Integration of Colloidal Nanocrystals into Lithographically Patterned Devices. *Nano Letters* **4** 1093-1098 (2004).
- [25] T. Kraus *et al.*, Nanoparticle printing with single-particle resolution. *Nature Nanotechnology* **2** 570-576 (2007).
- [26] Y. Meng *et al.*, Deterministic Assembly of Single Sub-20 nm Functional Nanoparticles Using a Thermally Modified Template with a Scanning Nanoprobe. *Advanced Materials* **32** 2005979 (2020).
- [27] H. J. Shulevitz *et al.*, Template-Assisted Self-Assembly of Fluorescent Nanodiamonds for Scalable Quantum Technologies. *ACS Nano* **16** 1847-1856 (2022).
- [28] T. Zhang *et al.*, DNA-Based Self-Assembly of Fluorescent Nanodiamonds. *Journal of the American Chemical Society* **137** 9776-9779 (2015).
- [29] F. Nicoli *et al.*, DNA-Mediated Self-Assembly of Plasmonic Antennas with a Single Quantum Dot in the Hot Spot. *Small* **15** 1804418 (2019).
- [30] B. Li *et al.*, Controlled Assembly of Gold Nanoparticles and Graphene Oxide Sheets on Dip Pen Nanolithography-Generated Templates. *Langmuir* **25** 10455-10458 (2009).
- [31] G. Liu *et al.*, Development of Dip-Pen Nanolithography (DPN) and Its Derivatives. *Small* **15** 1900564 (2019).
- [32] G. Liu *et al.*, Evolution of Dip-Pen Nanolithography (DPN): From Molecular Patterning to Materials Discovery. *Chemical Reviews* **120** 6009-6047 (2020).
- [33] J. Chai *et al.*, Scanning probe block copolymer lithography. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107** 20202-20206 (2010).
- [34] H. Abudayyeh *et al.*, Single photon sources with near unity collection efficiencies by deterministic placement of quantum dots in nanoantennas. *APL Photonics* **6** 036109 (2021).
- [35] H. Zhang *et al.*, Direct Assembly of Large Area Nanoparticle Arrays. *ACS Nano* **12** 7529-7537 (2018).
- [36] H. Zhang, C. Kinnear, et P. Mulvaney, Fabrication of Single-Nanocrystal Arrays. *Advanced Materials* **32** 1904551 (2019).
- [37] S. Nedev *et al.*, Optical Force Stamping Lithography. *Nano Letters* **11** 5066-5070 (2011).
- [38] J. Gargiulo *et al.*, Accuracy and Mechanistic Details of Optical Printing of Single Au and Ag Nanoparticles. *ACS Nano* **11** 9678-9688 (2017).
- [39] L. Seemann, A. Stemmer, et N. Naujoks, Selective deposition of functionalized nano-objects by nanoxerography. *Microelectronic Engineering* **84** 1423-1426 (2007).
- [40] E. Palleau, Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2011).
- [41] E. Palleau *et al.*, Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. *ACS Nano* **5** 4228-4235 (2011).

-
- [42] P. Moutet *et al.*, Surface-Enhanced Spectroscopy on Plasmonic Oligomers Assembled by AFM Nanoxerography. *Nanoscale* **7** 2009-2022 (2015).
- [43] P. Moutet *et al.*, Directed Assembly of Single Colloidal Gold Nanowires by AFM Nanoxerography. *Langmuir* **31** 4106-4112 (2015).
- [44] H. Zhang *et al.*, Arbitrary Gold Nanoparticle Arrays Fabricated through AFM Nanoxerography and Interfacial Seeded Growth. *ACS Applied Materials & Interfaces* **11** 38347-38352 (2019).
- [45] L. Ressier et V. Le Nader, Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* **19** 135301 (2008).
- [46] S.-D. Tzeng *et al.*, Templated Self-Assembly of Colloidal Nanoparticles Controlled by Electrostatic Nanopatterning on a Si₃N₄/SiO₂/Si Electret. *Advanced Materials* **18** 1147-1151 (2006).
- [47] D. Rychkov, A. Kuznetsov, et A. Rychkov, Electret properties of polyethylene and polytetrafluoroethylene films with chemically modified surface. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **18** 8-14 (2011).
- [48] N. Naujoks et A. Stemmer, Micro- and nanoxerography in liquids – controlling pattern definition. *Microelectronic Engineering* **78-79** 331-337 (2005).
- [49] B. Rezek *et al.*, Persistent microscopic charge patterns in amorphous silicon thin films for guided assembly of colloids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351** 3127-3131 (2005).
- [50] H. Fudouzi, M. Kobayashi, et N. Shinya, Site-Controlled Deposition of Microsized Particles Using an Electrostatic Assembly. *Advanced Materials* **14** 1649-1652 (2002).
- [51] J. Joo, S. Moon, et J. M. Jacobson, Ultrafast patterning of nanoparticles by electrostatic lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **24** 3205 (2006).
- [52] H. Zafri *et al.*, Electron beam patterning for writing of positively charged gold colloidal nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* **20** 34 (2018).
- [53] L. Teulon, Nouvelles approches pour l'assemblage électrostatique de particules colloïdales par nanoxérographie: du procédé aux applications. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2018).
- [54] R. Platel, Marqueurs photoluminescents à base de quantum dots pour l'anti-contrefaçon et la traçabilité combinées : de l'élaboration à l'intégration. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2021).
- [55] S. F. Lyuksyutov *et al.*, Electrostatic nanolithography in polymers using atomic force microscopy. *Nature Materials* **2** 468-472 (2003).
- [56] Q.-D. Ling *et al.*, Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Progress in Polymer Science* **33** 917-978 (2008).
- [57] E. Palleau *et al.*, Numerical simulations for a quantitative analysis of AFM electrostatic nanopatterning on PMMA by Kelvin force microscopy. *Nanotechnology* **21** 225706 (2010).
- [58] R. Baier *et al.*, Toward quantitative Kelvin probe force microscopy of nanoscale potential distributions. *Physical Review B* **85** 165436 (2012).
- [59] P. Moutet, Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie: développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2014).
- [60] H. Morgan et N. G. Green, *AC electrokinetics: colloids and nanoparticles*. Research Studies Press (2003).
- [61] T. B. Jones, Dielectrophoretic force calculation. *Journal of Electrostatics* **6** 69-82 (1979).

- [62] X. Wang, X.-B. Wang, et P. R. C. Gascoyne, General expressions for dielectrophoretic force and electrorotational torque derived using the Maxwell stress tensor method. *Journal of Electrostatics* **39** 277-295 (1997).
- [63] T. L. Moore *et al.*, Nanoparticle colloidal stability in cell culture media and impact on cellular interactions. *Chemical Society Reviews* **44** 6287-6305 (2015).
- [64] G. V. Lowry *et al.*, Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. *Environmental Science: Nano* **3** 953-965 (2016).
- [65] Z. Adamczyk, Potential Interactions Among Particles. *Interface Science and Technology*, Elsevier (2006).
- [66] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*. Academic press (2015).
- [67] P. V. Ryssselberghe, Remarks concerning the Clausius-Mossotti Law. *The Journal of Physical Chemistry* **36** 1152-1155 (1932).
- [68] T. B. Jones, *Electromechanics of Particles*. Cambridge University Press (2005).
- [69] N. G. Green et T. B. Jones, Numerical determination of the effective moments of non-spherical particles. *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** 78-85 (2007).
- [70] H. Nili et N. G. Green, Higher-order dielectrophoresis of nonspherical particles. *Physical Review E* **89** 063302 (2014).
- [71] B. C. Shekar, S. Sathish, et R. Sengoden, Spin Coated Nano Scale PMMA Films for Organic Thin Film Transistors. *Physics Procedia* **49** 145-157 (2013).
- [72] L. N. Ismail *et al.*, Influence of Doping Concentration on Dielectric, Optical, and Morphological Properties of PMMA Thin Films. *Advances in Materials Science and Engineering* **2012** 1-4 (2012).
- [73] L. N. Ismail *et al.*, Electrical properties of spin coated PMMA for OFETs applications. in *2011 International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications (ICEDSA)*, Kuala Lumpur, Malaysia 2011 333-338.
- [74] F. L. Leite *et al.*, Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy. *International Journal of Molecular Sciences* **13** 12773-12856 (2012).
- [75] D. Poirot, Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2017).
- [76] N. M. Sangeetha *et al.*, 3D assembly of upconverting NaYF₄ nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags. *Nanoscale* **5** 9587 (2013).
- [77] P. Moutet *et al.*, Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF₄ Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5** 2988-2993 (2014).
- [78] D. Poirot *et al.*, Smartphone-Identifiable Photoluminescent Nanoparticle-Based Multilevel Secured Tags by Electrical Microcontact Printing. *ACS Applied Nano Materials* **1** 5936-5943 (2018).
- [79] R. Platel *et al.*, Synthesis of hybrid colloidal nanoparticles for a generic approach to 3D electrostatic directed assembly: Application to anti-counterfeiting. *Journal of Colloid and Interface Science* **582** 1243-1250 (2021).
- [80] S. V. Bolshedvorskii *et al.*, Single bright NV centers in aggregates of detonation nanodiamonds. *Optical Materials Express* **7** 4038 (2017).
- [81] J. R. Rabeau *et al.*, Single Nitrogen Vacancy Centers in Chemical Vapor Deposited Diamond Nanocrystals. *Nano Letters* **7** 3433-3437 (2007).

- [82] V. Yu. Osipov *et al.*, Nitrogen impurities and fluorescent nitrogen-vacancy centers in detonation nanodiamonds: identification and distinct features. *Journal of Optical Technology* **86** 1 (2019).
- [83] B. R. Smith *et al.*, Five-Nanometer Diamond with Luminescent Nitrogen-Vacancy Defect Centers. *Small* **5** 1649-1653 (2009).
- [84] O. Shenderova *et al.*, Commercial quantities of ultrasmall fluorescent nanodiamonds containing color centers. *Advances in Photonics of Quantum Computing, Memory, and Communication X* **10118** 1011803 (2017).
- [85] C. E. Housecroft et A. G. Sharpe, *Chimie inorganique*. De Boeck Supérieur (2010).
- [86] S. S. Batsanov *et al.*, Giant dielectric permittivity of detonation-produced nanodiamond is caused by water. *Journal of Materials Chemistry* **22** 11166 (2012).
- [87] S. S. Batsanov, On the size-effect in the dielectric permittivity of solids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **91** 90-92 (2016).
- [88] S. S. Batsanov et D. A. Dan'kin, Size effect on dielectric properties of synthetic diamond. *Journal of Physics D: Applied Physics* **49** 275301 (2016).
- [89] I. I. Kulakova, Surface chemistry of nanodiamonds. *Physics of the solid state* **46** 636-643 (2004).
- [90] S. S. Batsanov, K. B. Poyarkov, et S. M. Gavrilkin, Orientational polarization of molecular liquids in contact with diamond crystals. *JETP Letters* **88** 595-596 (2009).
- [91] L. Ressier *et al.*, How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 nm Colloidal Gold Nanoparticles. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **8** 487-491 (2009).
- [92] E. Palleau, N. M. Sangeetha, et L. Ressier, Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography. *Nanotechnology* **22** 325603 (2011).
- [93] S.-D. Tzeng et S. Gwo, Charge trapping properties at silicon nitride/silicon oxide interface studied by variable-temperature electrostatic force microscopy. *Journal of Applied Physics* **100** 023711 (2006).
- [94] K. Sridhara *et al.*, Environment and baking influence on charge retention on silicon nitride charge trap layers. *Journal of Applied Physics* **111** 023710 (2012).
- [95] C. Schönenberger, Charge flow during metal-insulator contact. *Physical Review B* **45** 3861-3864 (1992).
- [96] E. Stern, B. D. Terris, et D. Rugar, Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope. *Applied physics letters* **53** 4 (1988).
- [97] E. T. Enikov et A. Palaria, Charge writing in silicon–silicon dioxide for nano-assembly. *Nanotechnology* **15** 1211-1216 (2004).
- [98] F. Mortreuil, Etude des mécanismes d'injection et de stockage de charges électriques dans un film mince diélectrique par microscopie à sonde de Kelvin (KPFM). Thèse de doctorat (Toulouse, Université Toulouse 3 Paul Sabatier) (2015).
- [99] S. Morita *et al.*, Microscale Contact Charging on a Silicon Oxide. *Scanning Probe Microscopy: Characterization, Nanofabrication and Device Application of Functional Materials*, Springer, Dordrecht (2005).
- [100] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, et N. B. Larsen, Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section « C » (Physical Chemistry)* **101** 174 (2005).
- [101] L. Shamsuddin, S. S. MdIzah, et K. Mohamed, Comparative Study of PMMA 120K and 996K for Electron Beam Lithography Application. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* **15** 55-58 (2014).

-
- [102] A. I. Kuznetsov *et al.*, Optically resonant dielectric nanostructures. *Science* **354** aag2472 (2016).
- [103] M. R. Hasan et O. G. Hellesø, Dielectric optical nanoantennas. *Nanotechnology* **32** 202001 (2021).
- [104] S. Bidault, M. Mivelle, et N. Bonod, Dielectric nanoantennas to manipulate solid-state light emission. *Journal of Applied Physics* **126** 094104 (2019).
- [105] K. Makasheva *et al.*, Dielectric charging by AFM in tip-to-sample space mode: overview and challenges in revealing the appropriate mechanisms. *Nanotechnology* **26** 295704 (2015).
- [106] L. Nordheim et R. H. Fowler, Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **119** 9 (1928).
- [107] N. Knorr *et al.*, Biased-probe-induced water ion injection into amorphous polymers investigated by electric force microscopy. *Journal of Applied Physics* **105** 114111 (2009).
- [108] P.-H. Chung, E. Perevedentseva, et C.-L. Cheng, The particle size-dependent photoluminescence of nanodiamonds. *Surface Science* **601** 3866-3870 (2007).
- [109] C. Laube *et al.*, Controlling the fluorescence properties of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds. *Nanoscale* **11** 1770-1783 (2019).
- [110] D. Zheng, Study and manipulation of photoluminescent NV color center in diamond. Thèse de doctorat (École Normal Supérieure de Cachan, East China Normal University) (2010).
- [111] Gengxu Chen *et al.*, Photoluminescence Enhancement Dependent on the Orientations of Single NV Centers in Nanodiamonds on a Gold Film. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **19** 4602404-4602404 (2013).
- [112] Y. Y. Hui *et al.*, Polarization Modulation Spectroscopy of Single Fluorescent Nanodiamonds with Multiple Nitrogen Vacancy Centers. *The Journal of Physical Chemistry A* **115** 1878-1884 (2011).
- [113] T. P. M. Alegre *et al.*, Polarization-selective excitation of nitrogen vacancy centers in diamond. *Physical Review B* **76** 165205 (2007).
- [114] M. Berthel *et al.*, Photophysics of single nitrogen-vacancy centers in diamond nanocrystals. *Physical Review B* **91** 035308 (2015).
- [115] M. Humbert *et al.*, Versatile, rapid and robust nano-positioning of single-photon emitters by AFM-nanoxerography. *Nanotechnology* **33** 215301 (2022).

Chapitre IV : Assemblage de nanodiamants couplés avec des nano-antennes de silicium

IV.1	Intérêt des dimères diélectriques comme nano-antennes optiques	169
IV.1.1	<i>Propriétés optiques d'un dimère diélectrique</i>	169
IV.1.2	<i>Influence sur le taux de désexcitation d'un émetteur</i>	172
IV.1.3	<i>Etat de l'art du couplage émetteur/dimères</i>	172
IV.2	Géométrie et réponse optique des dimères en silicium.....	174
IV.2.1	<i>Dimensions des dimères.....</i>	174
IV.2.2	<i>Fabrication du substrat et des dimères.....</i>	178
IV.2.3	<i>Caractérisation des dimères.....</i>	179
IV.2.3.1	<i>Caractérisation topographique</i>	179
IV.2.3.2	<i>Caractérisation optique.....</i>	180
IV.3	Assemblage de nanodiamants dans le <i>gap</i> des dimères.....	182
IV.3.1	<i>Tests d'injection préliminaires</i>	183
IV.3.2	<i>Origine des différences d'injection entre les substrats SiO₂/Si et SOI.....</i>	184
IV.3.3	<i>Adaptation de l'épaisseur de PMMA</i>	185
IV.3.3.1	<i>Comparaison des potentiels de surface des points de charges selon l'épaisseur de PMMA</i>	185
IV.3.3.2	<i>Recouvrement des dimères par le PMMA</i>	186
IV.3.4	<i>Assemblages de nanodiamants sur des dimères avec 90 nm de PMMA.....</i>	188
IV.3.4.1	<i>Résultats pour une double injection</i>	189
IV.3.4.2	<i>Résultats pour une injection de points simple, sans fond répulsif.....</i>	193
IV.3.5	<i>Optimisation du procédé de nanoxérogaphie-AFM pour le substrat SOI.....</i>	194
IV.4	Etude du couplage optique nanodiamants/dimères.....	197
IV.4.1	<i>Mesures de photoluminescence.....</i>	198
IV.4.1.1	<i>Luminescence du PMMA.....</i>	198
IV.4.1.2	<i>Luminescence des assemblées de nanodiamants</i>	200
IV.4.1.3	<i>Augmentation de l'intensité de luminescence des assemblées.....</i>	203
IV.4.2	<i>Modification de l'émission spontanée des centres NV</i>	204

IV.4.2.1	Méthodologie pour l'analyse des mesures de temps de vie	204
IV.4.2.2	Mesures de durée de vie de l'état excité sur l'ensemble du spectre d'émission	206
IV.4.2.3	Paramètres expérimentaux influençant le facteur de Purcell	208
IV.5	Perspectives	210
IV.5.1	<i>Changement des émetteurs</i>	<i>211</i>
IV.5.2	<i>Optimisation des nano-antennes de silicium</i>	<i>212</i>
IV.6	Conclusion du Chapitre IV	215
IV.7	Références du Chapitre IV	217

Nous avons élaboré dans le chapitre précédent un protocole de nanoxérographie-AFM permettant de positionner un nombre « cible » de nanodiamants sur un substrat SiO₂/Si sans nano-structures recouvert de 25 nm de PMMA. L'objectif du présent chapitre est de transposer ce protocole à des substrats sur lesquels des nano-antennes de silicium sont présentes, pour coupler les centres NV aux nano-antennes dans le but d'accélérer l'émission spontanée des émetteurs (effet Purcell).

En première partie de ce chapitre, nous introduisons les dimères diélectriques et présentons leur intérêt comme nano-antennes optiques en régime de couplage faible.

La deuxième partie de ce chapitre présente la géométrie des nano-antennes de silicium retenues pour réaliser notre preuve de concept. Cette géométrie dimère est très simple, pour vérifier avant tout la faisabilité de notre démarche expérimentale (assembler par nanoxérographie-AFM des émetteurs nanométriques à proximité de nano-antennes). Les nano-antennes fabriquées par lithographie à faisceau d'électrons (EBL) au LAAS à partir d'un substrat de type SOI (silicium sur isolant) élaboré au CEA-Leti sont caractérisées topographiquement et optiquement.

La troisième partie de ce chapitre décrit les difficultés rencontrées lors de l'application du protocole de nanoxérographie-AFM établi au Chapitre III, et explique les ajustements qui ont dû être réalisés afin d'obtenir les assemblées souhaitées. Les paramètres actualisés du protocole de nanoxérographie sont présentés, et nous montrons ensuite les résultats d'assemblages ainsi obtenus, caractérisés par topographie-AFM.

La quatrième partie de ce chapitre étudie la réponse optique des assemblées de nanodiamants, et le couplage entre les centres NV qu'ils contiennent et les dimères de silicium.

Enfin, nous décrivons les perspectives envisagées dans la continuité de ces travaux.

IV.1 Intérêt des dimères diélectriques comme nano-antennes optiques

Comme expliqué dans le Chapitre I, les performances des sources de photons uniques peuvent être améliorées par l'intermédiaire de nano-antennes optiques. Le couplage d'émetteurs quantiques à des nano-antennes peut être recherché dans plusieurs buts, par exemple pour rediriger ou accélérer l'émission lumineuse. C'est à cet effet spécifique (l'exaltation du taux d'émission spontané des émetteurs) que nous nous intéressons ici.

IV.1.1 Propriétés optiques d'un dimère diélectrique

A. I. Kuznetsov *et al.* ont démontré expérimentalement en 2012 que des nano-particules sphériques de silicium présentent des résonances de Mie dites magnétiques et électriques [1]. Les spectres de diffusion expérimentaux et les prédictions théoriques des sections efficaces de diffusion et d'extinction d'après la théorie de Mie indiquent que les nano-particules de

diamètre compris entre 100 et 200 nm présentent des résonances dipolaires et quadrupolaires (« électriques » et « magnétiques ») situées dans le visible (cf. Chapitre I). La première résonance est une résonance dipolaire magnétique, observée pour les nano-particules de plus petit diamètre considérées, soit 100 nm. Cette résonance est décalée vers les grandes longueurs d'onde pour les nano-particules de 140 nm de diamètre. Les résonances dipolaires électriques puis quadrupolaires magnétiques apparaissent lorsque la taille des nano-particules continue d'augmenter, et cette augmentation est associée à un décalage vers le rouge de l'ensemble des résonances.

La Figure IV.1(a) montre une image en champ sombre d'une nano-particule de silicium de 182 nm de diamètre ainsi que les spectres de diffusion expérimentaux et théoriques associés. Ils indiquent que la résonance dipolaire magnétique est visible à 700 nm, la résonance dipolaire électrique à 550-600 nm et la résonance quadrupolaire magnétique à 540 nm. Les différences entre les spectres expérimentaux et théoriques sont attribuées à la présence du substrat silicium sous la nano-particule, et dont la contribution n'est pas prise en compte pour les calculs théoriques montrés ici.

Ces résultats indiquent que **les différentes résonances sont séparées spectralement**, et que leur position peut être accordée en modifiant les dimensions des nano-particules de silicium.

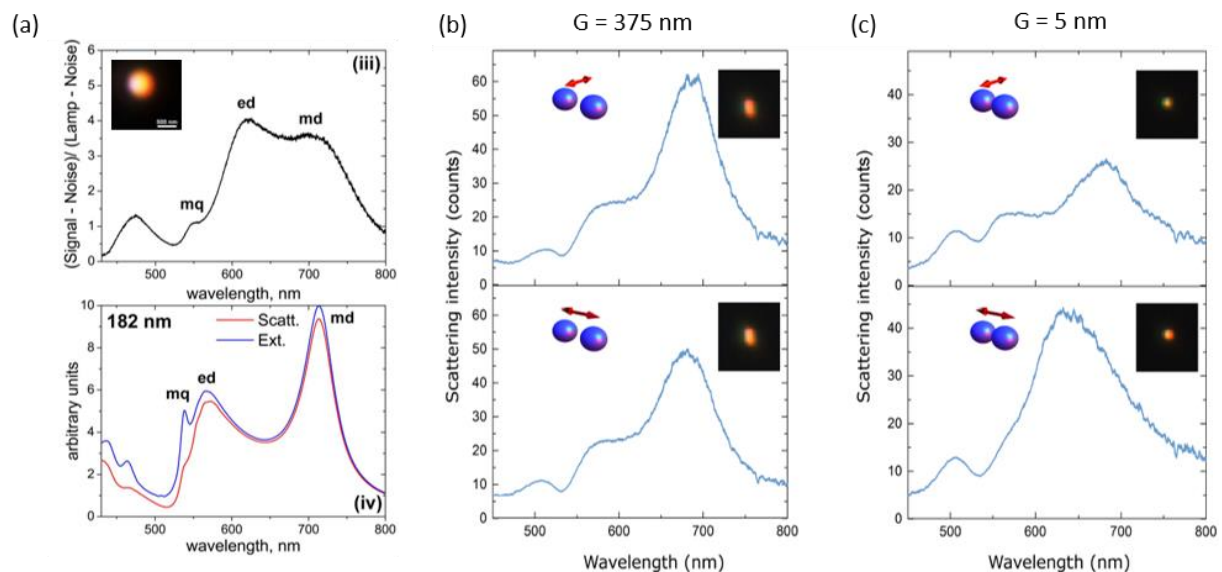


Figure IV.1 : (a) Spectres de diffusion expérimentaux (haut) et théoriques (bas) d'une nano-particule sphérique de silicium de 182 nm de diamètre. Adapté de [1]. (b-c) Spectres de diffusion expérimentaux de dimères composés de nano-particules sphériques de silicium de 190 nm de diamètre espacées d'un *gap* de (b) 375 nm ou (c) 5 nm, dans le cas d'une lumière incidente polarisée TM (haut) ou TE (bas) [2].

Un dimère désigne une paire de deux nano-structures sphériques, cylindriques ou rectangulaires, séparées d'une distance très faible devant la longueur d'onde, le *gap*.

U. Zywietz *et al.* ont réalisé une étude similaire à celle présentée ci-dessus, en considérant des dimères composés de nano-particules sphériques de silicium [2]. Des spectres de diffusion

expérimentaux sont visibles sur la Figure IV.1(b-c) dans le cas de nano-particules de silicium de 190 nm de diamètre sur substrat SiO₂ et séparées par un *gap* de (a) 375 nm, ou (b) ou 5 nm. Les spectres représentés sur les figures du haut (resp. du bas) correspondent à une illumination par une onde plane polarisée perpendiculairement (resp. parallèlement) à l'axe long des dimères.

Les spectres de la Figure IV.1(b) pour un dimère avec un *gap* de 375 nm sont proches de ceux observés sur la Figure IV.1(a) pour une nano-particule isolée, et ce quelle que soit la polarisation incidente considérée. L'interaction électromagnétique entre les deux nano-particules est donc faible. Dans le cas d'un *gap* de 5 nm (Figure IV.1(c)), on observe que lorsque la lumière est polarisée perpendiculairement aux dimères, la position des résonances est similaire au cas (b). Pour la polarisation parallèle aux dimères, les deux résonances à 550-600 nm et 650-700 nm sont remplacées par une résonance plus large centrée entre les deux pics. Ce phénomène est dû à l'hybridation des modes dipolaires des deux nano-particules, générant des « modes de dimères » (typiquement pour des *gap* inférieurs à 50 nm) [3].

En rapprochant deux nano-structures diélectriques individuelles, les dipôles électriques et magnétiques induits dans le dimère peuvent se coupler au niveau du *gap* et générer une forte exaltation locale du champ, créant un « **point chaud** » (cet effet n'est pas circonscrit au régime d'hybridation des modes).

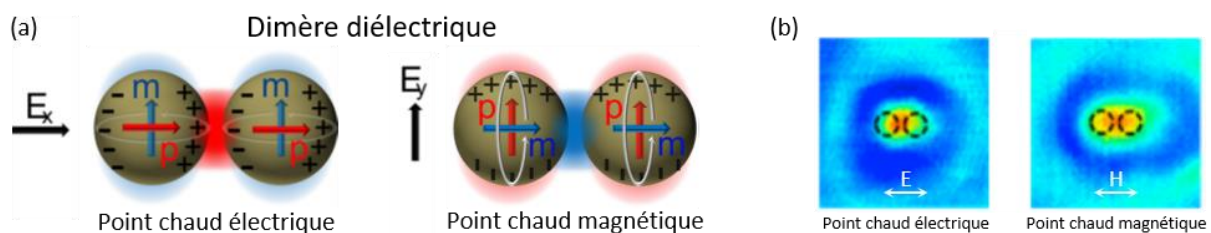


Figure IV.2 : (a) Représentation schématique des points chauds dus au couplage entre des dipôles électriques ou magnétiques selon la polarisation incidente. (b) Cartographies de champ-proches expérimentales enregistrées avec une pointe métallisée et associées à des dimères cylindriques de silicium de 140 nm de diamètre, 150 nm de hauteur, et un *gap* de 30 nm, sous excitation lumineuse à la longueur d'onde $\lambda = 680$ nm. La polarisation est parallèle (resp. perpendiculaire) à l'axe des dimères sur la cartographie de gauche (resp. de droite). (a-b) adaptés de [4].

La Figure IV.2(a) illustre ce phénomène. Un dimère de nano-sphères diélectriques induit une exaltation du champ électrique dans le *gap* lorsqu'il est excité par une onde plane polarisée parallèlement à l'axe des dimères et à sa longueur d'onde de résonance, tandis que le champ magnétique est exalté dans le cas d'une onde plane polarisée perpendiculairement aux dimères. Ce confinement des champs électrique et magnétique a été observé expérimentalement en 2015 par R. M. Bakker *et al.* pour des dimères cylindriques de silicium de diamètre $W = 140$ nm et de hauteur $H = 150$ nm séparés de 30 nm [4]. Il apparaît sur les cartographies de champ-proche de la Figure IV.2(b) que les points chauds se situent effectivement au centre des dimères.

IV.1.2 Influence sur le taux de désexcitation d'un émetteur

Le taux de désexcitation radiatif d'un émetteur dipolaire électrique ou magnétique est également modifié lorsque celui-ci est placé dans le point chaud de la densité d'états photoniques locale (LDOS) d'un dimère (cf. Chapitre I).

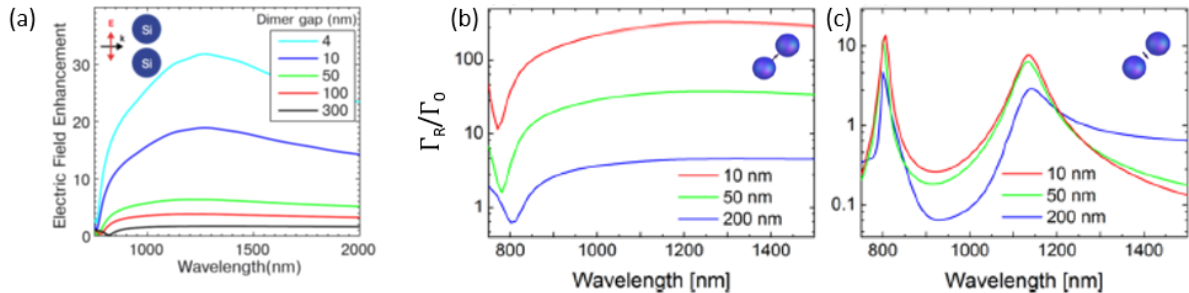


Figure IV.3 : Simulations numériques associées à des dimères composés de nano-sphères de silicium de 300 nm de diamètre et espacées d'une distance variable. Adapté de [5]. (a) Exaltation de l'amplitude du champ électrique en fonction de la longueur d'onde, calculée au centre du *gap*. (b-c) Modification du taux de désexcitation radiatif d'un émetteur dipolaire électrique positionné dans le *gap* du dimère et orienté (b) le long du dimère ou (c) perpendiculairement au dimère.

P. Albella *et al.* ont étudié numériquement l'influence d'un dimère de nano-sphères de silicium de 300 nm de diamètre sur le taux de désexcitation radiatif d'un émetteur dipolaire électrique placé en son centre [5]. D'après la Figure IV.3(a), l'exaltation du champ électrique au centre du dimère est d'autant plus importante que la taille du *gap* (*G*) est faible. Le facteur maximum d'exaltation est atteint pour une longueur d'onde de 1300 nm environ, dans l'infrarouge proche. Ceci leur permet de sonder les variations de la LDOS et d'anticiper la configuration dans laquelle elle est maximale ($G = 4$ nm, $\lambda \approx 1300$ nm). La modification théorique du taux de désexcitation radiatif d'un émetteur dipolaire électrique placé dans le *gap* d'un tel dimère (au niveau du point chaud) est tracée sur la Figure IV.3(b-c). Γ_R et Γ_0 désignent les taux d'émission radiatifs en présence de l'antenne et en son absence respectivement. Dans le cas d'un émetteur orienté le long de l'axe du dimère, **l'augmentation du taux de désexcitation Γ_R/Γ_0 est maximale à la longueur d'onde de résonance** de 1300 nm, et atteint un facteur 200 pour un *gap* de 10 nm (Figure IV.3(b)). L'évolution de Γ_R/Γ_0 avec la longueur d'onde dans le cas d'un émetteur perpendiculaire au dimère est différente du cas précédent. Le taux de désexcitation radiatif est modifié par un facteur 10 maximum, autour de 800 et 1150 nm (Figure IV.3(c)). Ces longueurs d'ondes correspondent à la position des résonances magnétiques pour lesquelles l'intensité du champ électrique dans le *gap* est exaltée (*via* l'augmentation de la LDOS), lorsque la polarisation est perpendiculaire aux dimères [5]. Il est intéressant de noter que le taux de désexcitation radiatif peut à l'inverse être inhibé par les dimères, avec $\Gamma_R/\Gamma_0 < 1$ (pour $\lambda < 820$ nm et $G = 200$ nm en (b), et $840 < \lambda < 1050$ nm et $10 < G < 200$ nm en (c)).

IV.1.3 Etat de l'art du couplage émetteur/dimères

Le couplage expérimental en champ proche d'une nano-antenne optique avec des émetteurs uniques (molécules fluorescentes, boîtes quantiques...) conduisant à une

augmentation de l'intensité de luminescence ou du taux de désexcitation radiatif a été démontré à partir de 2006 dans le cas de nano-particules d'or [6]–[9], puis de dimères d'or [10]–[16].

Dans de tels systèmes, approcher les émetteurs des nano-antennes à des distances inférieures à quelques dizaines de nanomètres peut alternativement diminuer l'efficacité quantique¹ de luminescence des émetteurs à cause des canaux non-radiatifs dans le métal (cf. Chapitre I), provoquant ainsi l'inhibition de l'émission spontanée des émetteurs [6].

Des travaux similaires basés sur des nano-antennes diélectriques à haut indice de réfraction ont été conduits plus récemment, incluant des nano-sphères uniques de silicium [17], [18], des chaînes de nano-cylindres de silicium [19] et des dimères de silicium [20]–[23] ou de phosphore de gallium [24], [25]. Les résultats principaux concernant les dimères de silicium sont rassemblés dans le Tableau IV.1. Les facteurs élevés (de l'ordre de 10^3) d'exaltation de la luminescence et des facteurs de Purcell traduisent une augmentation du taux de désexcitation radiatif des émetteurs en présence des dimères.

Type de nano-antenne	Emetteur	Longueur d'onde	Facteur d'exaltation de la luminescence	Facteur de Purcell	Référence
Dimères de silicium (dimensions variables), G = 20 nm	Molécules fluorescentes (divers types)	860 nm	1900	/	Martin Caldarola <i>et al.</i> , 2015 [20]
		633 nm	270	15	Raju Regmi <i>et al.</i> , 2016 [21]
			470	/	Javier Cambiasso <i>et al.</i> , 2018 [22]
Dimères de silicium, G = [0 ; 300] nm	Ions de terres rares dopés	590-610 nm	1,5-3	/	Peter Wiecha <i>et al.</i> , 2019 [23]

Tableau IV.1 : Comparaison des performances de différents systèmes couplés émetteur-dimère de silicium.

Les dimères en silicium ont donc démontré leur intérêt comme nano-antennes optiques diélectriques permettant d'augmenter le taux de désexcitation d'émetteurs d'intérêt. Nous pouvons également souligner que ces exemples font état d'un couplage dimère/émetteur

¹ Pour rappel, l'efficacité quantique est définie comme le rapport entre le taux de désexcitation radiatif et le taux de désexcitation total (cf. Chapitre I).

sans contrôle du positionnement des émetteurs dans le point chaud des nano-antennes. **A notre connaissance, aucune démonstration expérimentale d'émetteurs de photons uniques déposés sélectivement dans le champ proche optique de dimères diélectriques et induisant une augmentation du taux de désexcitation des émetteurs n'a été rapportée à ce jour.**

IV.2 Géométrie et réponse optique des dimères en silicium

Nous avons choisi d'étudier l'influence de dimères de silicium de sections rectangulaires nanométriques sur le taux de désexcitation radiatif de centres NV placés dans leur *gap*. Nous nous sommes orientés vers cette géométrie très simple de nano-structures pour démontrer la possibilité d'appliquer la nanoxérographie-AFM au couplage d'émetteurs quantiques avec des structures diélectriques. Cette géométrie de nano-antennes pourra être complexifiée et optimisée ultérieurement dans le but d'améliorer les performances optiques de réseaux de sources de photons uniques (ce point sera abordé dans la section §IV.5.2).

IV.2.1 Dimensions des dimères

Des simulations numériques préliminaires basées sur la méthode des fonctions dyadiques de Green (GDM) ont été réalisées en considérant un substrat d'indice de réfraction $n_1 = 1,45$ (silice), un environnement d'indice $n_2 = 1$ (air) et des dimères de silicium de largeur W , longueur L et *gap* G variables. La Figure IV.4 schématise la disposition des dimères sur le substrat SiO_2/Si et la notation adoptée pour désigner leurs dimensions. Chaque dimère est composé de deux blocs élémentaires que nous appellerons « bras » dans la suite du manuscrit.

L'objectif étant de positionner par nanoxérographie-AFM un faible nombre de nanodiamants au centre des dimères, la taille de leur *gap* doit être supérieure au diamètre des assemblées (cf. Chapitre III). Nous avons donc choisi de restreindre l'espacement minimal des bras des dimères à un *gap* de 100 nm.

Les paragraphes suivants décrivent des exemples de résultats de simulations numériques obtenues pour cette géométrie de dimères.

- Spectres de résonances des dimères

Les résultats des calculs des sections efficaces associées à un dimère de dimensions $W = 80$ nm, $L = 280$ nm et $G = 100$ nm illuminé du dessus par une onde plane d'incidence normale à la surface et polarisée parallèlement au dimère sont donnés sur la Figure IV.5(a-c).

Pour rappel, les sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption d'une nano-antenne sont reliées par la relation (cf. Chapitre I) :

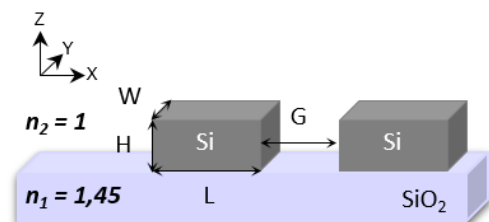


Figure IV.4 : Représentation schématique des dimères considérés et de la notation utilisée pour décrire leurs dimensions. L'axe long des dimères est orienté selon x .

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{diff}} + \sigma_{\text{abs}} \quad (\text{IV.1})$$

On constate sur la Figure IV.5(a) que la section efficace de diffusion (en orange) domine largement la section efficace d'absorption (en bleu) des dimères, confirmant que les pertes non-radiatives sont faibles dans le silicium. D'après la Figure IV.5(b), deux modes principaux contribuent aux résonances observées sur les spectres d'extinction et de diffusion de la Figure IV.5(a) à 485 et 585 nm. Il s'agit de la résonance dipolaire magnétique (en jaune), de faible largeur spectrale et superposée à la résonance dipolaire électrique (en violet) plus faible, qui s'étend de 450 à 800 nm.

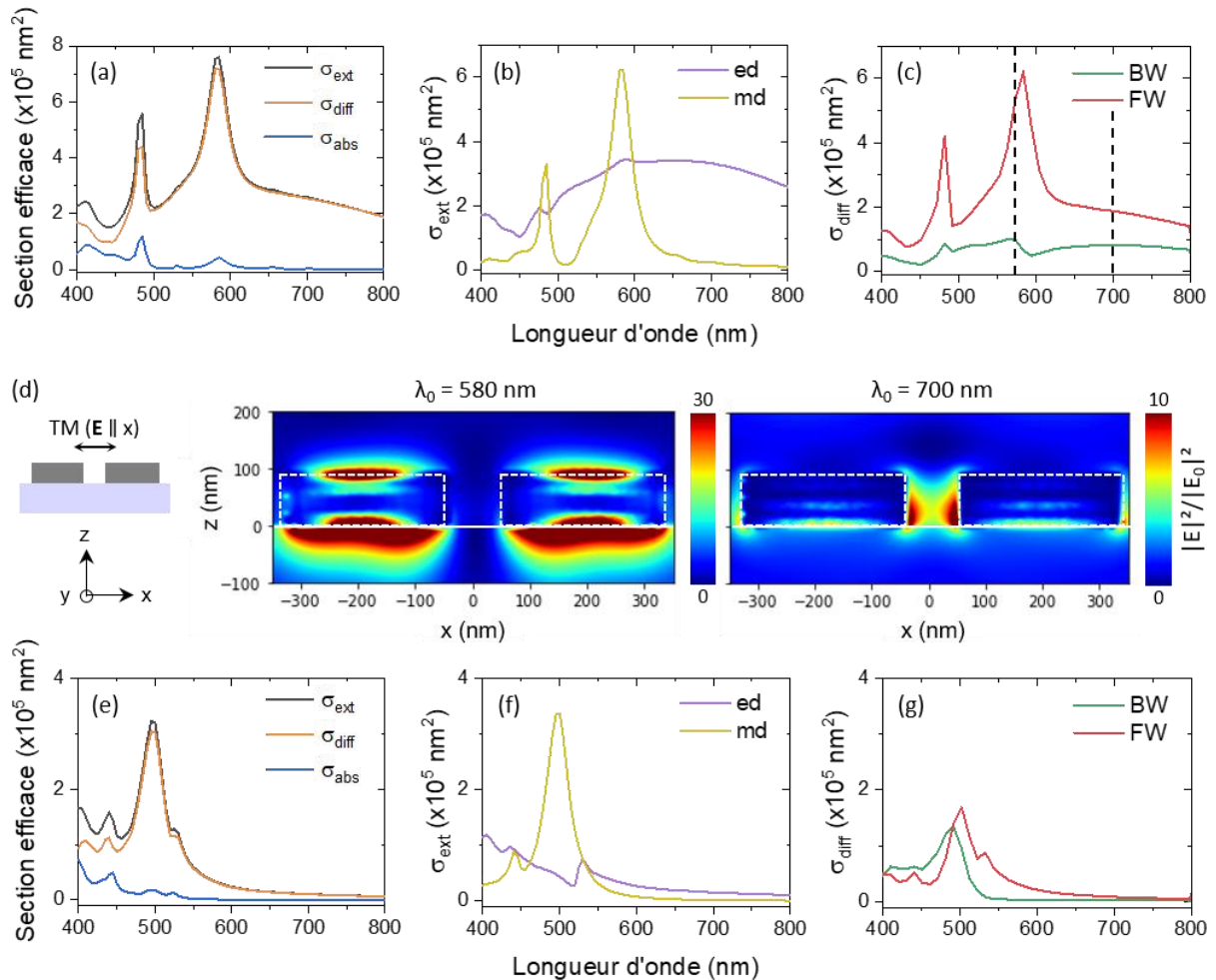


Figure IV.5 : Spectres de résonances et distribution d'intensité du champ électrique pour un dimère de dimensions $W = 80 \text{ nm}$, $L = 280 \text{ nm}$ et $G = 100 \text{ nm}$ sous illumination par une onde incidente polarisée parallèlement au dimère. (a) Sections efficaces d'extinction (noir), de diffusion (orange) et d'absorption (bleu). (b) Décomposition multipolaire : résonances dipolaires électriques (violet) et magnétiques (jaune). (c) Spectres de diffusion de la lumière rétrodiffusée (BW, vert) ou diffusée vers l'avant (FW, rouge). (d) Distribution du champ électrique dans le plan xz du dimère pour une polarisation parallèle au dimère à 580 nm et 700 nm. Ces deux longueurs d'ondes sont représentées par un trait pointillé noir en (c). (e-g) Idem que (a-c) pour une polarisation perpendiculaire au dimère.

Expérimentalement, seule la lumière rétrodiffusée par le dimère peut être collectée par le microscope confocal, puisque le substrat n'est pas transparent. Nous avons tracé sur la Figure IV.5(c) les spectres de diffusion résolus spatialement vers l'arrière (en vert, BW, dans

le substrat) ou vers l'avant (en rouge, FW, à l'air libre). Ceux-ci sont sensiblement différents. Les résonances de la lumière diffusée vers l'avant sont similaires à celles observées sur le spectre de diffusion présenté en (a), c'est-à-dire à une somme des contributions dipolaires électrique et magnétique. En revanche, seule la résonance dipolaire électrique semble contribuer au spectre de rétrodiffusion en (c), sur lequel apparaît également un creux vers 600 nm (par rapport au spectre large-bande de la résonance dipolaire électrique en (b)). Ce phénomène semble être dû à une résonance Fano² (ici, un couplage entre les modes dipolaires électrique et magnétique), prédite précédemment pour des dimères composés de nano-sphères de silicium et plus généralement pour d'autres nano-structures diélectriques diverses [27]–[29].

La Figure IV.5(d) illustre cette asymétrie entre la lumière diffusée vers l'avant ou l'arrière. Les distributions en champ proche de l'intensité du champ électrique aux deux longueurs d'onde de résonances $\lambda_0 = 580$ nm (résonance BW et FW) et 700 nm (résonance BW) dans le plan xz des dimères sont représentées. A 580 nm, le champ électrique est fortement confiné dans les blocs de silicium, formant un vortex à l'origine du dipôle magnétique, ainsi qu'à l'interface dimère/substrat³. A 700 nm, l'exaltation locale du champ est moins importante, et localisée sur les faces internes des deux bras du dimère de part et d'autre du *gap*, confirmant la nature dipolaire électrique de la résonance.

Enfin, la position spectrale et l'amplitude des résonances dépendent de la polarisation de la lumière incidente. Les sections efficaces associées à ce même dimère dans le cas d'une polarisation perpendiculaire au dimère sont tracées sur la Figure IV.5(e-g) et illustrent ce phénomène. Les sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption sont plus faibles que précédemment, et les résonances sont décalées vers le bleu.

- Taux de désexcitation d'un émetteur dipolaire électrique

La Figure IV.6 illustre l'influence d'un dimère de dimensions $W = 80$ nm, $L = 130$ nm et $G = 100$ nm sur le taux de désexcitation d'un émetteur dipolaire électrique.

Les cartographies du taux de désexcitation radiatif normalisé Γ_e^x/Γ_0 en fonction de la position relative de l'émetteur par rapport au dimère sont obtenues en balayant point par point un dipôle électrique oscillant orienté selon l'axe x dans le plan xy parallèle au substrat, et émettant à une longueur d'onde de $\lambda_0 = 700$ nm. Le dipôle est placé à une hauteur constante

² Les résonances Fano sont caractérisées par un profil asymétrique, signature de l'interférence entre un état discret et un continuum. Elles ont été observées dans plusieurs domaines de la physique, notamment en nano-optique [3], [26].

³ La discontinuité du champ à l'intérieur de la structure à la hauteur $z \approx 70$ nm est probablement due au choix de la taille des cellules de maillage du dimère.

z_0 de 25 et 120 nm respectivement sur la Figure IV.6(a-b). Le contour du dimère est tracé en trait blanc pointillé, et le centre du *gap* est indiqué par une croix blanche (à $x = 0$ nm, $y = 0$ nm).

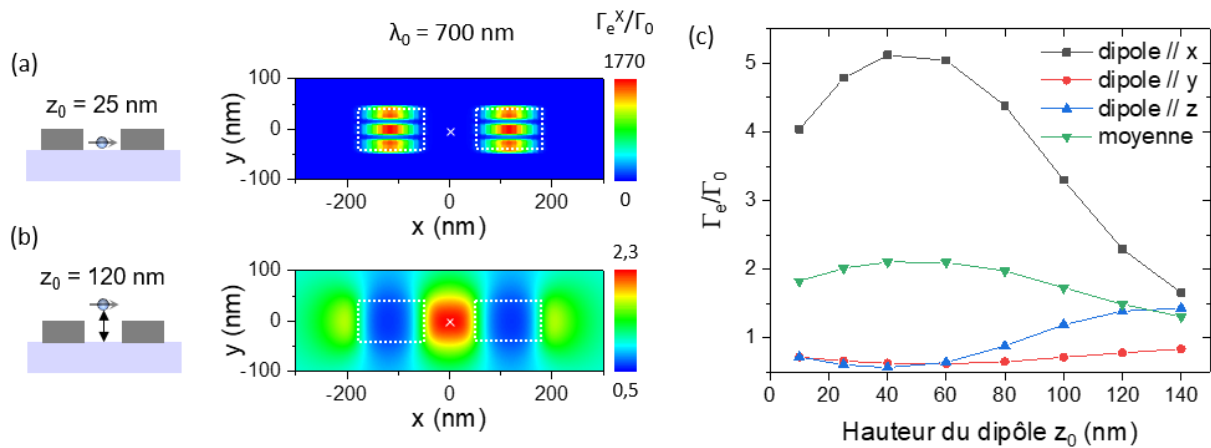


Figure IV.6 : (a-b) Cartographies de la modification du taux de désexcitation Γ_e^x/Γ_0 d'un émetteur dipolaire électrique orienté selon x et scanné dans le plan xy d'un dimère de dimensions $W = 80$ nm, $L = 130$ nm, $G = 100$ nm à une hauteur (a) $z_0 = 25$ nm et (b) $z_0 = 120$ nm, en l'absence de PMMA. (c) Evolution de Γ_e/Γ_0 au centre d'un dimère de mêmes dimensions qu'en (a-b) (indiqué par la croix blanche sur les cartographies (a-b)) selon la hauteur z_0 d'un dipôle orienté selon x (gris), y (rouge), z (bleu) ou pour une orientation moyennée sur les trois axes (vert), toujours sans PMMA.

On observe sur la Figure IV.6(a) qu'à une hauteur constante $z_0 = 25$ nm (semblable à l'épaisseur de PMMA utilisée dans le Chapitre III), un facteur 1763 d'augmentation du taux de désexcitation dans le cœur des bras des dimères est atteint, là où le champ est le plus fortement confiné – et donc là où la LDOS est la plus importante⁴. Dans le centre du *gap*, ce facteur est de 4,8. Lorsque le dipôle est scanné 30 nm au-dessus du dimère, à $z_0 = 120$ nm, le taux de désexcitation est accru dans le *gap* d'un facteur 2,3 (Figure IV.6(b)).

La modification du taux de désexcitation dépend donc, d'une part, de la hauteur du dipôle à une même position x , y . Expérimentalement, la hauteur du dipôle est déterminée par l'épaisseur de la couche de PMMA sur laquelle sont déposés les nanodiamants par nanoxérographie-AFM, et par la taille de ceux-ci. Il n'est pas possible de positionner un centre NV à l'intérieur de la nano-structure de cette manière.

D'autre part, le taux de désexcitation est fortement modifié selon l'orientation du dipôle. Ces dépendances sont représentées sur la Figure IV.6(c). L'augmentation du taux de désexcitation moyenné sur les trois orientations orthogonales du dipôle (en vert) est maximale à $z_0 = 45$ nm, soit à mi-hauteur du dimère, et décroît lorsque le dipôle s'en éloigne. Cette augmentation est due principalement à la contribution du dipôle orienté selon x (en

⁴ Nous soulignons qu'il n'est pas possible de positionner un nanodiamant/émetteur à l'intérieur même de la structure, correspondant à la zone délimitée par les pointillés blancs sur la Figure IV.6(a) (puisque $z_0 = 25$ nm < 90 nm) avec notre méthode d'assemblage.

gris). Le taux de désexcitation partiel d'un dipôle orienté selon y (en rouge) est diminué en présence du dimère, peu importe sa hauteur, en bon accord avec les données présentées sur la Figure IV.3 [5]. Enfin, un dipôle orienté selon z (en bleu) contribue à diminuer le taux de désexcitation partiel lorsque placé à une hauteur inférieure à celle du dimère, et à l'augmenter quand $z_0 > 90$ nm.

Ces résultats sont analogues à ceux d'A. Bek *et al.* à propos du couplage de dimères d'or et de fluorophores [15] (même si la nature des résonances et les modes en jeu sont différents), et selon lesquels **les effets d'exaltation sont maximisés pour cette géométrie d'antennes dipolaires lorsque l'émetteur (i) est positionné exactement dans le centre du *gap*, et (ii) son dipôle orienté selon l'axe du dimère.**

Nous avons étendu ces types de simulations à d'autres dimensions de dimères. **Neuf dimensions de dimères différentes ont finalement été retenues** (3 couples $[W, L]$ avec pour chacun un *gap* $G = 100, 200$ et 300 nm) afin de sonder plusieurs régimes :

- **un régime non-résonant** pour les dimères les plus petits à $[W = 80 \text{ nm}, L = 130 \text{ nm}]$,
- **et deux régimes résonants** entre 600 et 800 nm (la fenêtre spectrale correspondant au spectre d'émission des centres NV) avec deux combinaisons de dimensions différentes $[W = 80 \text{ nm}, L = 280 \text{ nm}]$ et $[W = 130 \text{ nm}, L = 280 \text{ nm}]$ pour explorer le couplage à des résonances distinctes.

Ces différents régimes seront confirmés lors de la caractérisation optique des dimères dans la section §IV.2.3.2.

IV.2.2 Fabrication du substrat et des dimères

- Substrat utilisé

Dans le cadre d'une collaboration entre le CEMES et le CEA-Leti, Frank Fournel et Vincent Larrey ont élaboré et nous ont fourni un *wafer* SOI de type Si/SiO₂/Si. Ce SOI a été conçu de manière à ce que la structure du substrat SOI nano-structuré par lithographie électronique (EBL) mime au mieux celle du substrat SiO₂/Si utilisé pour les expériences du Chapitre III (voir le schéma détaillé de la Figure III.19, et les explications de la section §III.3.3).

- Nano-structuration du substrat

Une partie de ce *wafer* a été utilisée pour fabriquer des échantillons lithographiés avec les structures dimères présentées dans la section précédente. La nano-structuration par EBL a été réalisée au LAAS en partenariat avec Guilhem Larrieu, Aurélie Lecestre et Nicolas Mallet suivant le procédé déjà décrit dans le Chapitre II (cf. section §II.2.2). Les étapes de ce procédé appliqué au substrat SOI sont schématisées sur la Figure IV.7. Une épaisseur de 90 nm de HSQ a été déposée ici à l'étape ② (contrairement aux 60 nm de HSQ pour la fabrication des structures du Chapitre II).

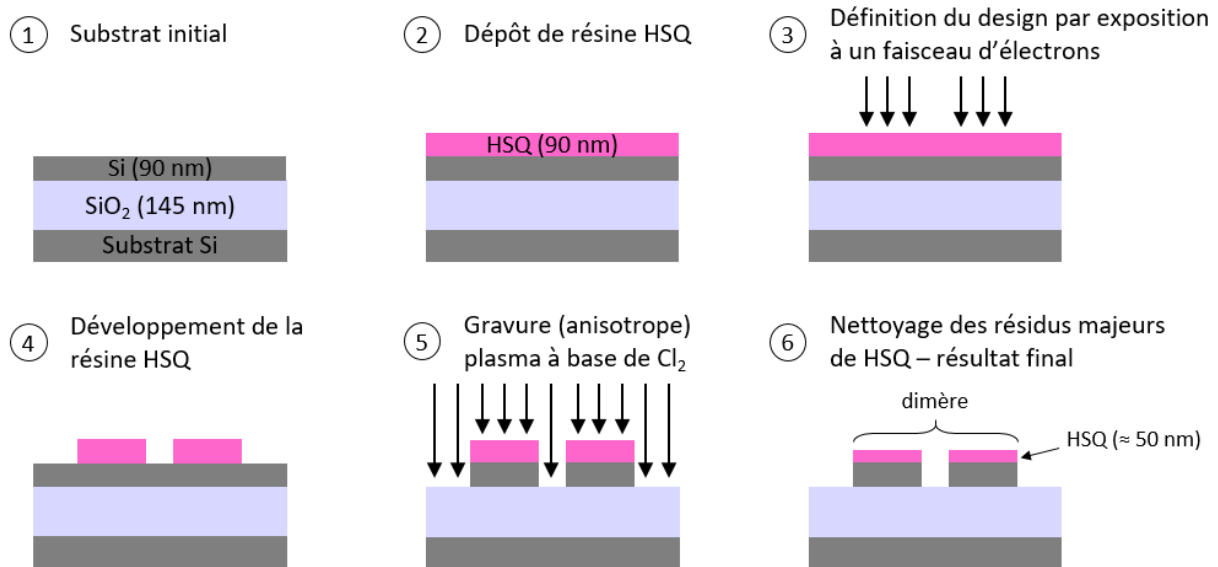


Figure IV.7 : Représentation schématique simplifiée des différentes étapes de lithographie par faisceau d'électrons (EBL) et gravure anisotropes réalisées au LAAS pour la nano-structuration des échantillons sur substrat SOI.

Le schéma de l'étape ⑥ montre qu'en fin de procédé, **il reste une épaisseur résiduelle de HSQ (en rose) au-dessus des nano-structures (en gris)**, non éliminée pendant le nettoyage final de cette résine. Cette hauteur est de à 50 nm, comme nous le verrons dans la section suivante.

IV.2.3 Caractérisation des dimères

IV.2.3.1 Caractérisation topographique

Après fabrication, les structures ont été imagées d'une part par microscopie électronique à balayage (MEB) par François Guérin (LPCNO) et d'autre part par AFM afin de vérifier la forme et les dimensions des dimères.

L'image MEB de la Figure IV.8(a) montre la disposition des dimères (pour l'ensemble des neuf dimensions) sur les substrats. Chaque échantillon lithographié comprend quatre zones avec ce même motif. La longueur ou largeur des dimères augmente tous les deux lignes de haut en bas, et le *gap* augmente entre chaque matrice de gauche à droite. Chaque dimère est dupliqué dix fois sur une même zone (deux lignes de cinq colonnes).

Les images MEB de la Figure IV.8(b-d) mettent en avant trois exemples de dimères de dimensions différentes. Il ressort de cette caractérisation que les dimères sont bien définis et les bords droits. Nous avons vérifié les dimensions latérales des dimères à partir de plusieurs images MEB, d'après lesquelles les dimensions annoncées (théoriques) sont dans l'ensemble bien respectées. Des variations individuelles de W , L et G ont cependant été constatées, allant jusqu'à ± 20 nm (provenant à la fois de l'incertitude sur la mesure à partir des images MEB et de variations réelles).

Les topographies-AFM des dimères apportent des informations complémentaires, comme la hauteur des structures. Un exemple est donné sur la Figure IV.8(e) dans le cas d'un dimère de dimensions $W = 130$ nm, $L = 280$ nm et $G = 300$ nm. D'après son profil de hauteur correspondant à la section rouge et représenté sur la Figure IV.8(f), **le dimère a une hauteur relative de 140 nm par rapport à la surface du substrat**. Cette différence de +50 nm comparé à l'épaisseur attendue de 90 nm de la couche de silicium est due à l'étape ⑥ du procédé de fabrication décrit dans la section précédente. Au final, la hauteur de 140 nm mesurée au sommet du dimère pris en exemple sur la Figure IV.8(e-f) correspond à la somme des épaisseurs de la nano-antenne de silicium de 90 nm et de la résine HSQ de 50 nm restant au-dessus du dimère.

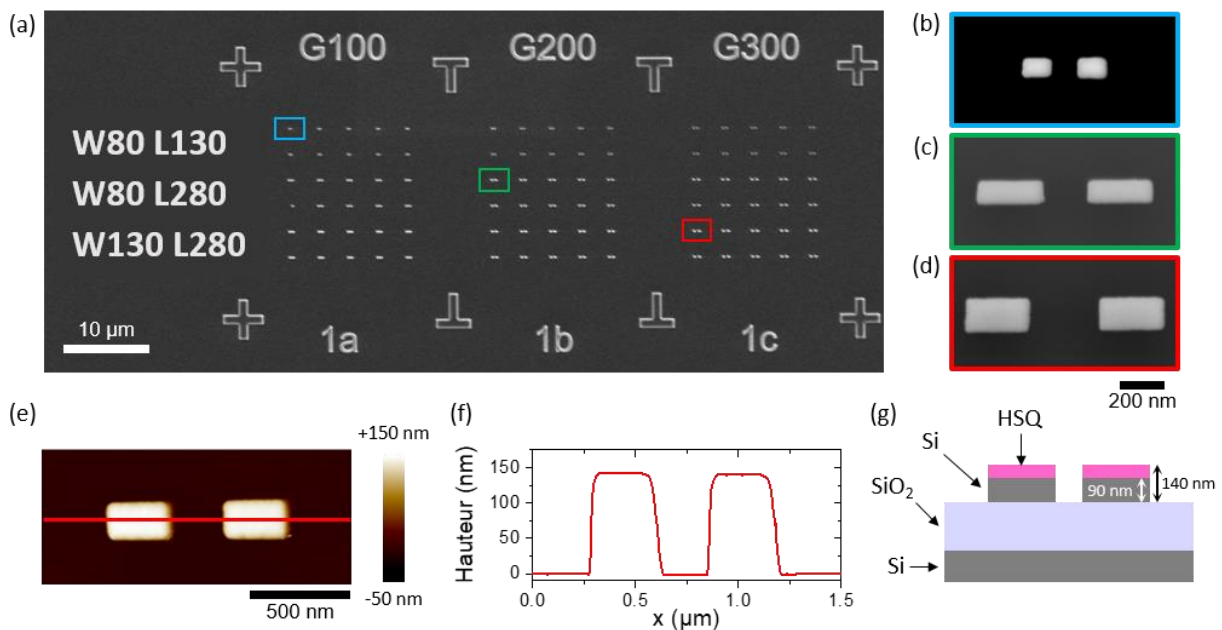


Figure IV.8 : (a-d) Images MEB des structures. (a) Motif global sur une zone contenant l'ensemble des dimères. (b-d) Zoom sur trois dimères de dimensions (b) minimales ($W = 80$ nm, $L = 130$ nm, $G = 100$ nm), (c) intermédiaires ($W = 80$ nm, $L = 280$ nm, $G = 200$ nm), et (d) maximales ($W = 130$ nm, $L = 280$ nm, $G = 300$ nm). (e) Image de topographie-AFM d'un dimère de dimensions $W = 130$ nm, $L = 280$ nm et $G = 300$ nm. (f) Profil de hauteur associé à la section rouge sur l'image (e). (g) Représentation schématique des différentes épaisseurs dans le plan xz d'un dimère après lithographie.

IV.2.3.2 Caractérisation optique

La Figure IV.9(a) présente une image optique en champ sombre de la zone montrée sur la Figure IV.8(a). Dû aux résonances de Mie, les dimères apparaissent colorés. Cette couleur dépend principalement de la largeur et longueur des bras. Les dimères à $W = 80$ nm et $L = 130$ nm apparaissent verts, ceux à $W = 80$ nm et $L = 280$ nm sont jaunes et ceux à $W = 130$ nm et $L = 280$ nm, oranges.

Les spectres de diffusion des dimères ont été enregistrés à l'aide d'un spectro-imageur confocal, le XploRA MV 2000 de Horiba, pour analyser le signal rétrodiffusé. Dans ce dispositif, le substrat est éclairé en lumière blanche (polarisée ou non) *via* un objectif champ sombre de grossissement x50 et d'ouverture numérique $NA = 0,45$. La lumière rétrodiffusée par les

structures est dispersée par un réseau de 300 traits/mm sur une caméra CCD. L'intensité est ensuite normalisée par soustraction de la contribution du bruit (enregistré sur le substrat en dehors des structures) puis par division du spectre de la source lumineuse.

Les spectres ainsi obtenus en lumière non polarisée sont présentés sur la Figure IV.9(b-d). Les spectres tracés en vert, jaune et orange correspondent aux dimères de dimensions $[W = 80 \text{ nm}, L = 130 \text{ nm}]$, $[W = 80 \text{ nm}, L = 280 \text{ nm}]$ et $[W = 130 \text{ nm}, L = 280 \text{ nm}]$ respectivement, afin de faciliter la lecture et la comparaison avec les structures de la Figure IV.9(a). Les différents graphiques en (b), (c) et (d) sont associés à un *gap* de 100, 200 et 300 nm. L'espacement des bras des dimères sur cette gamme influence peu la position spectrale des résonances (auxquelles contribuent principalement les modes dipolaires électriques et magnétiques). Les dimères à $[W = 80 \text{ nm}, L = 130 \text{ nm}]$ (en vert) sont résonants vers 520 nm. Les dimères à $[W = 80 \text{ nm}, L = 280 \text{ nm}]$ (en jaune) ont une résonance principale très large additionnée de trois pics à 520, 500 et 620 nm. Enfin, les dimères à $[W = 130 \text{ nm}, L = 280 \text{ nm}]$ (en orange) ont une résonance piquée à 520 nm et une résonance de largeur spectrale élevée autour de 670 nm. Comme anticipé précédemment, **seuls les dimères les plus grands sont résonants entre 600 et 800 nm.**

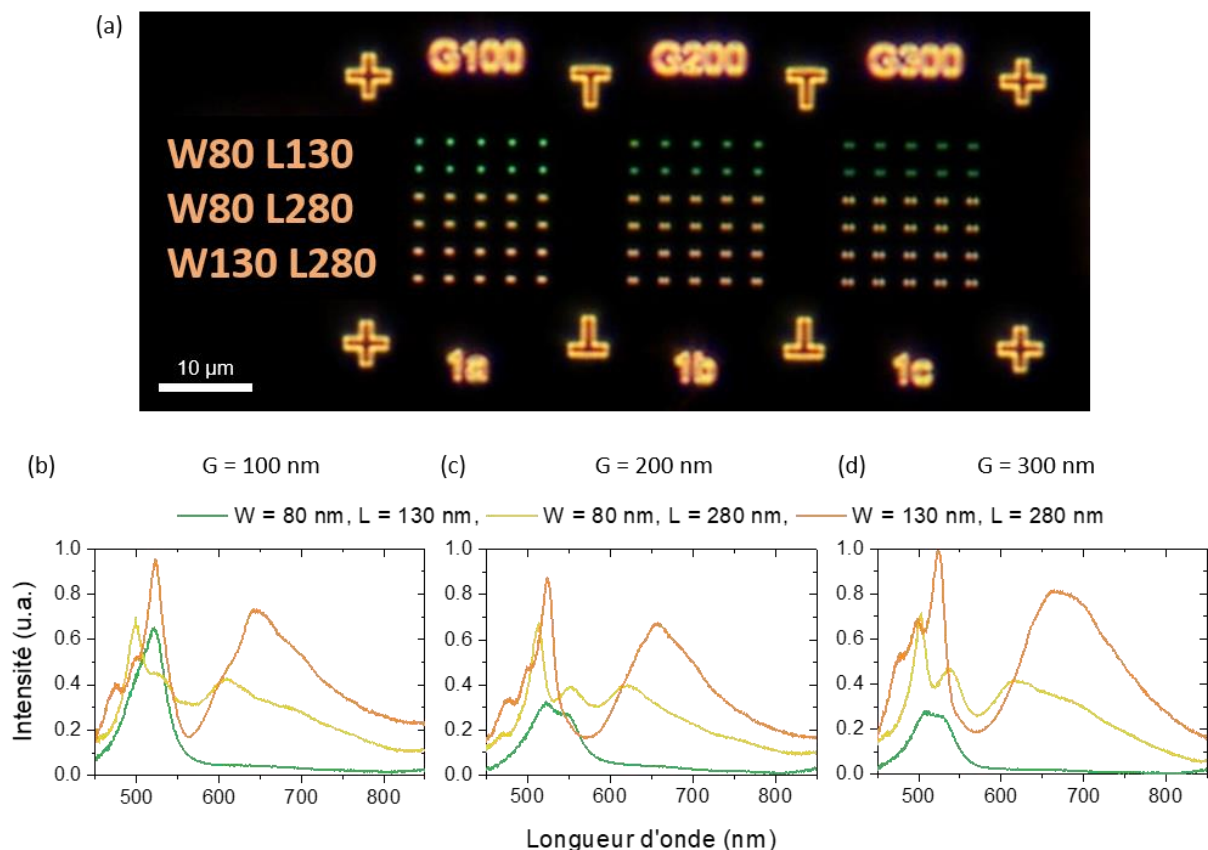


Figure IV.9 : (a) Image de microscopie optique en champ sombre d'une zone avec l'ensemble des neuf dimensions de dimères. (b-d) Spectres de diffusion expérimentaux en lumière non-polarisée (et rétrodiffusée) de dimères avec un *gap* de (b) 100 nm, (c) 200 nm, (d) 300 nm.

A titre de comparaison, les spectres de résonances simulés pour un *gap* de 100 nm sont tracés sur la Figure IV.10, et superposés aux spectres expérimentaux des dimères de mêmes

dimensions. La section efficace de diffusion est calculée pour la lumière rétrodiffusée et moyennée sur les polarisations TM et TE.

La position des résonances est en bon accord avec les résultats expérimentaux pour le dimère le plus petit et celui de dimensions intermédiaires (Figure IV.10(a-b)). Les spectres expérimentaux et théoriques concordent moins bien pour le plus grand dimère en (c).

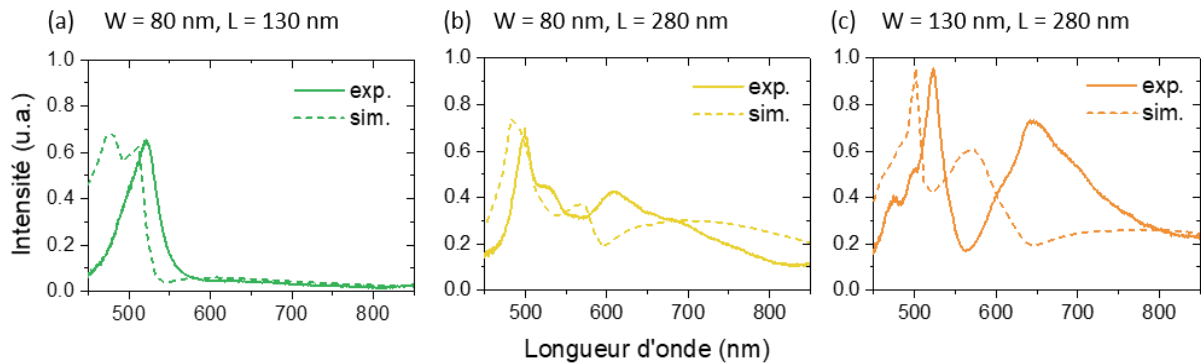


Figure IV.10 : Spectres de diffusion expérimentaux (trait plein) et simulés (trait pointillé) pour les dimères avec un *gap* de 100 nm et de longueur/largeur (a) $W = 80$ nm, $L = 130$ nm, (b) $W = 80$ nm, $L = 280$ nm, (c) $W = 130$ nm, $L = 280$ nm.

Le décalage spectral observé vers les faibles longueurs d'ondes pour les spectres calculés numériquement peut provenir de plusieurs sources :

- La valeur de l'indice effectif de réfraction n_2 autour des nano-antennes (présence éventuelle d'une fine couche de pollution, d'eau *etc.*), les résonances étant plus intenses et élargies vers le rouge lorsque n_2 augmente,
- Les dimensions réelles des dimères. Pour le dimère de dimensions $W = 130$ nm, $L = 280$ nm et $G = 100$ nm par exemple, un meilleur accord est obtenu lorsque les simulations modélisent une structure plus petite (de 20 nm environ) en largeur et en longueur.

IV.3 Assemblage de nanodiamants dans le *gap* des dimères

Compte-tenu du temps de fabrication des échantillons nano-structurés par EBL et de leur nombre limité, nous avons d'abord mené des essais d'assemblage par nanoxérographie-AFM sur des échantillons non nano-structurés mais ayant subi le même procédé EBL, avant d'utiliser les échantillons nano-structurés.

Les essais d'injection et de développement sur ces deux types d'échantillons (avec ou sans dimères) ont mis en évidence des différences majeures en comparaison des résultats du Chapitre III. Cette section porte sur les résultats de ces essais préliminaires et les ajustements expérimentaux qui en ont résulté. Nous décrivons ensuite les caractéristiques des assemblées de nanodiamants obtenues dans le *gap* des dimères avec les paramètres de nanoxérographie-AFM réadaptés.

IV.3.1 Tests d'injection préliminaires

Nous avons commencé par comparer l'injection de charges entre le substrat SiO₂/Si et le substrat SOI après EBL. La structure de ces substrats est schématisée sur la Figure IV.11(a-b). Des points simples (sans fond répulsif) ont été injectés avec une tension d'injection U_{point} de +50 à +80 V dans une couche de PMMA de 25 nm (l'épaisseur choisie pour que les nanodiamants soient assemblés au plus proche des nano-antennes, comme dans le Chapitre III).

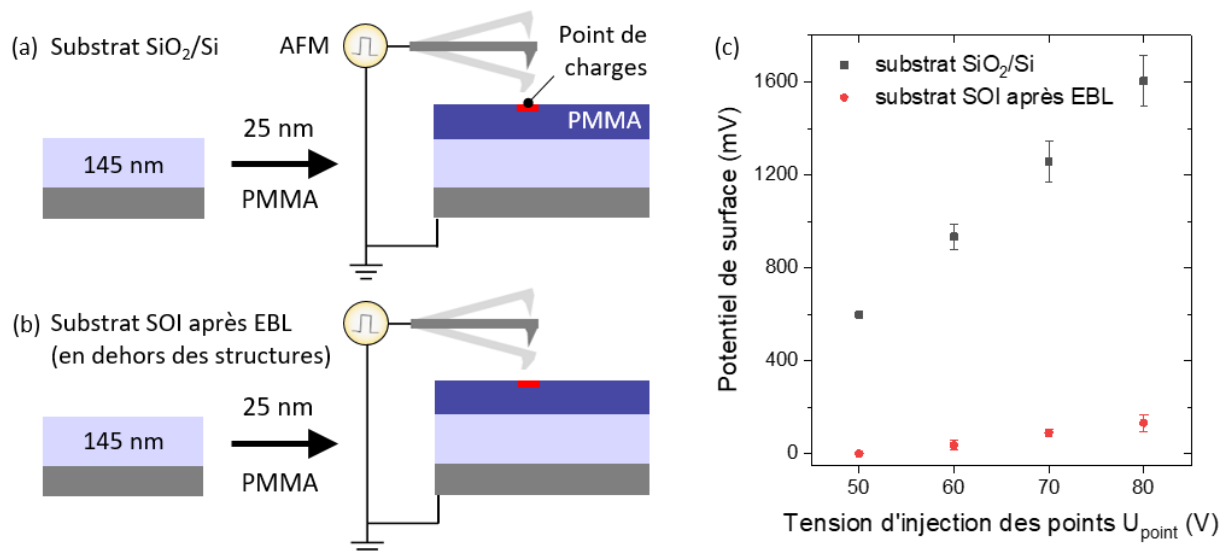


Figure IV.11 : (a-b) Représentations schématiques des substrats utilisés pour l'injection de charges. (a) Substrat SiO₂/Si : le substrat initial SiO₂/Si (utilisé dans le Chapitre III) a été recouvert d'une épaisseur de 25 nm de PMMA. (b) Substrat SOI après EBL : le substrat SOI initial a vu le procédé EBL, le silicium a été totalement gravé sur cette zone (dite « non nano-structurée », sans dimères). L'échantillon a ensuite été recouvert de 25 nm de PMMA. (c) Comparaison du potentiel de surface mesuré sur des points de charges en fonction de leur tension d'injection sur ces deux substrats (a) et (b), pour une épaisseur de PMMA de 25 nm.

Les valeurs des potentiels de surface associés ont été relevées par AM-KFM et sont données sur la Figure IV.11(c). Tandis qu'une épaisseur de 25 nm de PMMA permet sur substrat SiO₂/Si d'injecter des points de charges avec un potentiel de surface de plusieurs centaines de millivolts, dans le cas d'un substrat SOI après EBL, le potentiel de surface est d'environ 130 mV maximum (soit divisé par plus d'un facteur 10 pour les points à $U_{\text{point}} > +60$ V). L'origine de ces différences d'injection sera discutée dans la section suivante.

Un potentiel de surface si faible n'est pas compatible avec l'utilisation d'un fond chargé négativement (pour un assemblage avec double injection) puisque ce dernier augmente la tension seuil d'injection des points (cf. section §III.4.1.1.A et la Figure III.24), ici à +50 V. Un nombre très limité de configurations [U_{fond} ; U_{point}] aboutiraient à un potentiel de surface non nul sur les points de charges, assez élevé pour permettre de générer une force électrophorétique capable d'attirer et de piéger un faible nombre de nanodiamants. Il n'est pas garanti que ce nombre soit suffisant pour que les assemblées contiennent en moyenne un centre NV ou plus. **Il conviendra donc de modifier l'un des paramètres expérimentaux du**

protocole de nanoxérographie afin d'augmenter le potentiel de surface des motifs (points et fond) injectés sur substrat après EBL.

IV.3.2 Origine des différences d'injection entre les substrats SiO_2/Si et SOI

Comme illustré sur la Figure IV.11(a-b), les structures finales des substrats sans dimères sont proches (≈ 145 nm SiO_2/Si), puisque le substrat SOI a été conçu pour ressembler au mieux, après EBL, au substrat SiO_2/Si . Les deux substrats ont été fabriqués avec un procédé différent, et le SOI utilisé pour la nanoxérographie a subi le procédé EBL.

Pour évaluer l'influence de ces paramètres sur la morphologie, la structure et la composition chimique des substrats, les substrats SiO_2/Si et SOI avant et après EBL ont été caractérisés par Cécile Marcelot (CEMES) par microscopie électronique en transmission (MET) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie en mode balayage (STEM-EDX).

Des lames minces de ces trois substrats ont été préparées par Robin Cours (CEMES) et Cécile Marcelot pour les observations à suivre. La surface (interface air/silicium) des échantillons de SiO_2/Si et de SOI après EBL a été protégée de la gravure ionique par un dépôt épais de platine, puis les lames ont été préparées par faisceau d'ions focalisé (FIB). La lame mince de SOI a été préparée par polissage mécanique suivi d'un amincissement ionique.

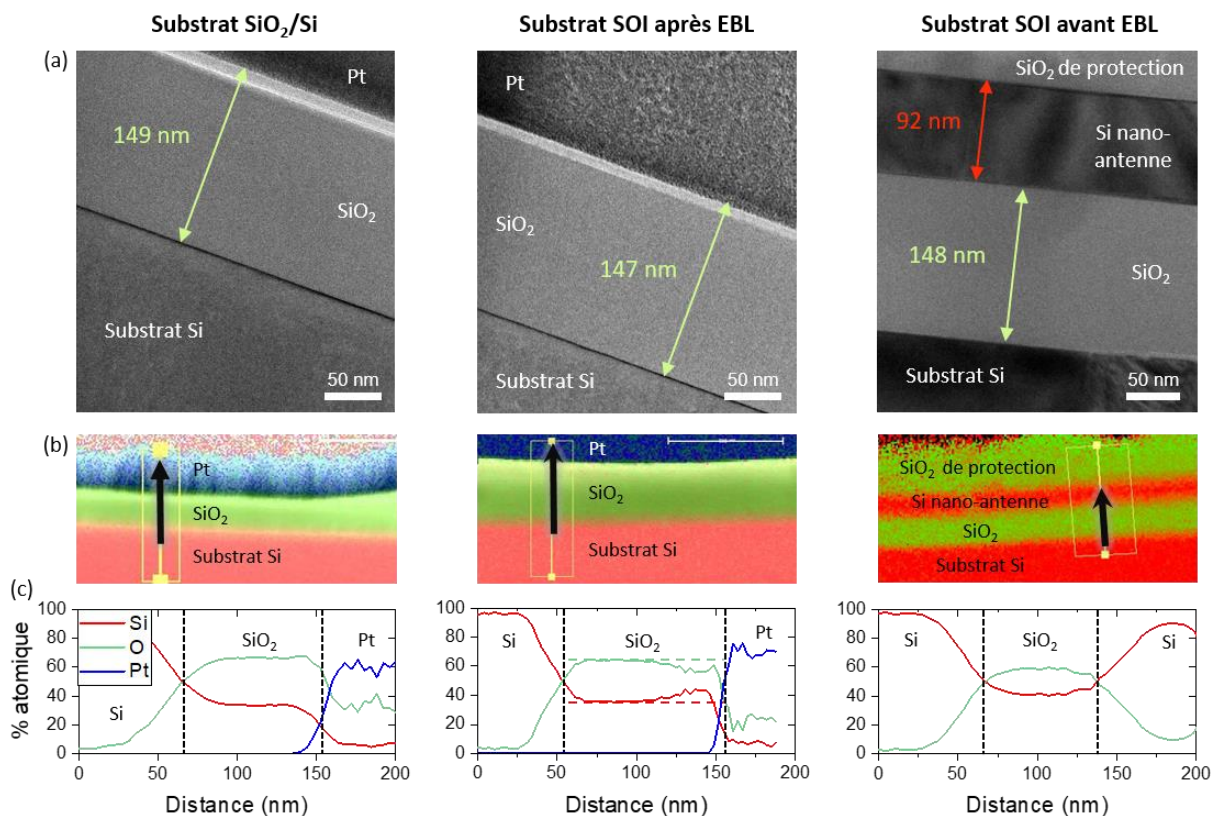


Figure IV.12 : (a) Images MET d'une lame mince de SiO_2/Si (à gauche), de SOI après EBL (au centre) ou avant EBL (à droite). (b) Images STEM-EDX de ces mêmes lames. (c) Profils STEM-EDX réalisés dans les lames le long des flèches noires. Le silicium apparaît en rouge, l'oxygène en vert et le platine en bleu. Les traits pointillés horizontaux vert et rouge aident à repérer les variations de stoechiométrie au sein de la couche de silice du substrat SOI après EBL.

L'épaisseur de la couche de silice a été mesurée à 149 nm, 147 nm et 148 nm sur les images MET des lames minces de SiO₂/Si, SOI après EBL et SOI avant EBL respectivement (Figure IV.12(a)). Ces épaisseurs sont conformes aux valeurs attendues. Les images MET des lames minces montrent des interfaces de bonne qualité, sans défauts. Les bandes blanches visibles à l'interface platine/silice des substrats SiO₂/Si et SOI après EBL sont dues à un défaut léger de mise au point lors de l'imagerie (et apparaissent sur les deux lames ayant été préparées dans les mêmes conditions).

La nature des couches et interfaces des lames a ensuite été sondée par STEM-EDX. Cette méthode permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon en collectant et en analysant les rayons X générés par celui-ci après exposition à un faisceau d'électrons incident. La cartographie des éléments atomiques présents dans l'échantillon est reconstruite en mode imagerie par balayage du faisceau d'électrons sur la surface d'intérêt tandis que la proportion atomique des différents éléments le long d'une ligne est estimée en mode profil. L'information en mode profil est déduite de l'analyse de la position et de l'intensité des raies caractéristiques des spectres EDX enregistrés en chaque point du profil. Il est à noter que le STEM-EDX n'est pas un outil adapté à la mesure d'épaisseurs, c'est pourquoi il convient de se référer aux images MET pour vérifier l'épaisseur de la couche de silice et non pas aux profils STEM-EDX.

La Figure IV.12(b-c) présente les cartographies et profils STEM-EDX des trois lames minces. Le silicium, l'oxygène et le platine apparaissent respectivement en rouge, vert et bleu. La proportion atomique le long de la section indiquée par une flèche noire sur la Figure IV.12(b) est tracée sur la Figure IV.12(c). Il apparaît que la stœchiométrie dans la couche de silice est homogène pour les substrats SiO₂/Si et SOI avant EBL, mais pas pour le substrat SOI après EBL. En effet, les proportions d'atomes de silicium et d'oxygène varient entre 110 et 150 nm environ (Figure IV.12(c) du milieu). Cette inhomogénéité à l'interface platine/silice (soit à l'interface air/silice dans les conditions d'utilisation normales) semble être due à la gravure plasma et peut être à l'origine des différences d'injection entre le substrat SiO₂/Si et SOI après EBL. Nous n'avons à ce stade aucun moyen de nous en affranchir.

IV.3.3 Adaptation de l'épaisseur de PMMA

Il a été démontré précédemment dans l'équipe que la quantité de charges injectées par AFM sur un motif augmente avec l'épaisseur de PMMA [30], [31]. Nous avons décidé d'ajuster ce paramètre expérimental pour augmenter le potentiel de surface des points de charges injectés dans le PMMA à la surface du substrat SOI après EBL, et compenser la perte de charges due au changement de substrat.

IV.3.3.1 Comparaison des potentiels de surface des points de charges selon l'épaisseur de PMMA

Les potentiels de surface des points donnés sur la Figure IV.13(a) ont été relevés sur des points de charges simples injectés dans des épaisseurs de PMMA de 25, 90 et 175 nm sur substrat SOI après EBL. On observe que le potentiel de surface augmente avec l'épaisseur de

PMMA, en accord avec les études précédentes [30], [31]. On peut expliquer cette augmentation en considérant que la couche de PMMA possède un certain « réservoir » de sites permettant le piégeage de porteurs de charges (électrons, trous, ions) en surface et en volume, et augmentant lorsque le film de PMMA devient plus épais [30].

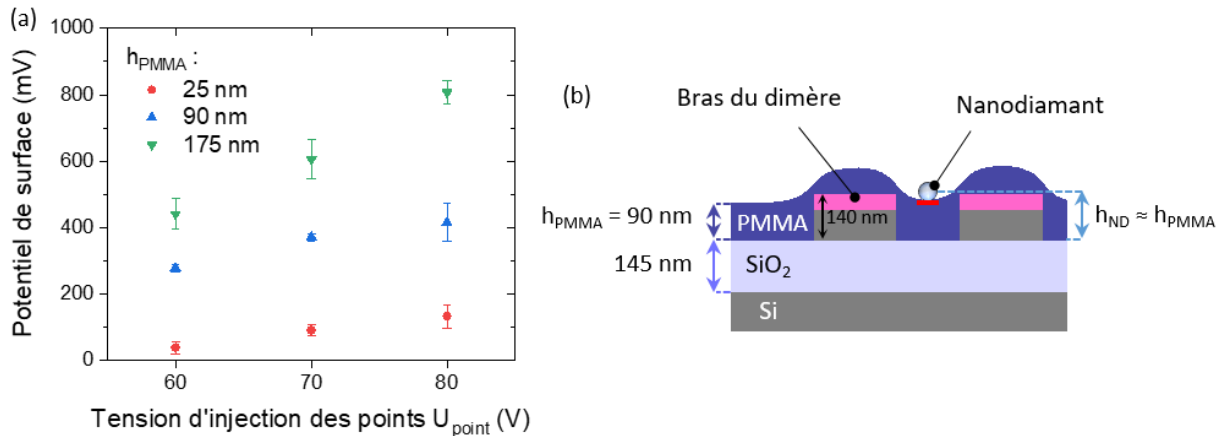


Figure IV.13 : (a) Comparaison des potentiels de surface mesurés sur des points de charges en fonction de leur tension d'injection U_{point} pour trois épaisseurs de PMMA différentes, sur le substrat ayant vu le procédé EBL. (b) Représentation schématique de la position d'un nanodiamant assemblé sur un point de charges (en rouge) dans le *gap* d'un dimère dans le cas d'un dépôt de PMMA (en violet) d'épaisseur $h_{\text{PMMA}} = 90$ nm hors structures. L'épaisseur de PMMA varie en dehors des dimères, dans le *gap* de ceux-ci et sur les bras des dimères comme il sera montré plus tard. La distance entre le nanodiamant et la surface de silice h_{ND} est déterminée par l'épaisseur de PMMA. La couche résiduelle de HSQ est représentée par une épaisseur rose au-dessus du dimère.

L'épaisseur de PMMA conditionne le potentiel de surface des points de charges, mais également la position verticale des nanodiamants (et par extension, des centres NV) par rapport à la surface du substrat et aux dimères. Cette situation est schématisée sur la Figure IV.13(b). Or nous avons vu sur la Figure IV.6(c) que l'augmentation du taux de désexcitation d'un émetteur dipolaire électrique est maximale lorsque celui-ci est placé à mi-hauteur d'un dimère, et décroît lorsqu'il s'en éloigne. Le choix de l'épaisseur de PMMA impose donc un compromis entre les capacités d'injection de charges et une plus ou moins grande proximité émetteur-dimère. **Au vu de ces différents arguments, nous avons choisi de poursuivre les expériences avec une couche de PMMA de 90 nm d'épaisseur.**

IV.3.3.2 Recouvrement des dimères par le PMMA

Nous avons déposé le PMMA par enduction centrifuge en utilisant une solution diluée dans du MIBK à 20 g/L, une accélération de 3000 rpm/s, et une vitesse de rotation de 2000 rpm (durée totale de 35 s) pour former des films de 90 nm d'épaisseur.

Comme expliqué dans le Chapitre III, le dépôt de PMMA par enduction centrifuge permet d'obtenir des films uniformes sur des surfaces planes. Dans le cas présent, notre substrat n'est pas plan, du fait de la présence de nombreux dimères et marquages de 140 nm de hauteur (cf. Figure IV.8(f-g)).

La Figure IV.14(a-b) illustre l'influence du dépôt de PMMA sur la topographie-AFM d'un dimère de dimensions $W = 130$ nm, $L = 280$ nm et $G = 300$ nm. Les bords rectangulaires de celui-ci apparaissent arrondis après le dépôt. Nous avons mesuré une épaisseur de PMMA de 90 nm loin des structures.

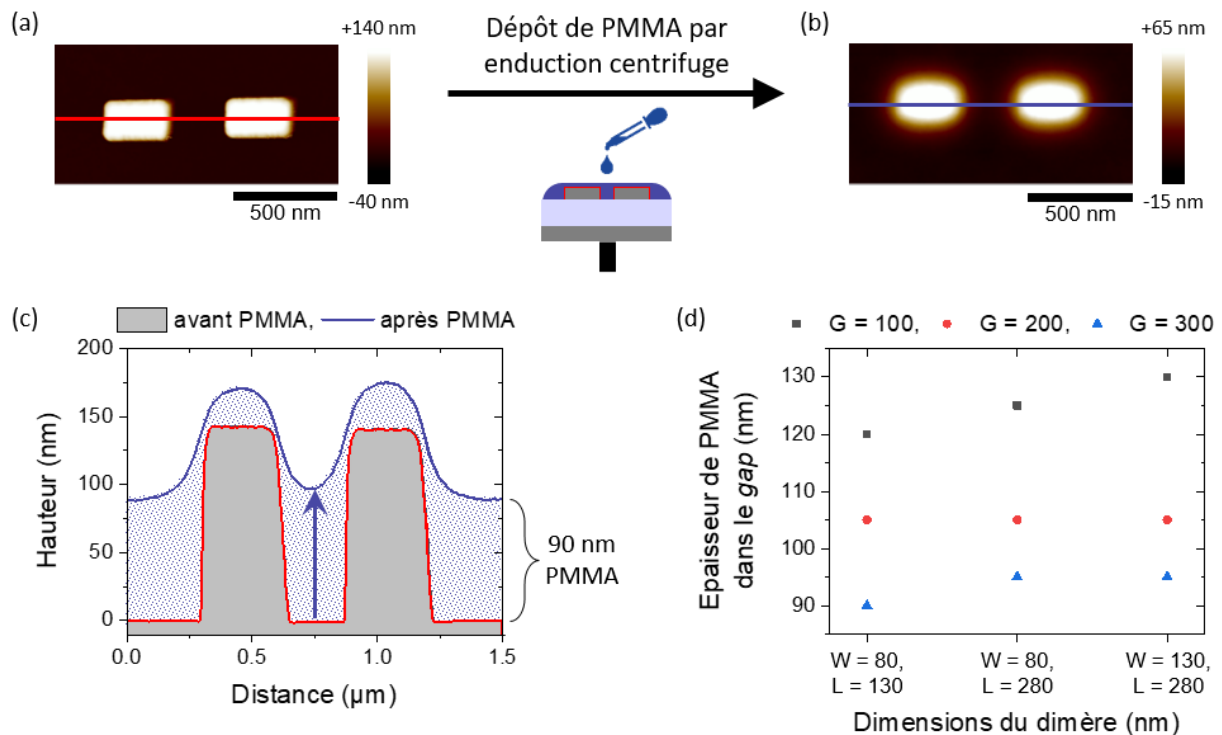


Figure IV.14 : (a-b) Images de topographie-AFM d'un dimère de dimensions $W = 130$ nm, $L = 280$ et $G = 300$ nm (a) avant dépôt de PMMA, (b) après dépôt de PMMA. (c) Profils AFM de hauteur associés aux sections rouge et violette des deux images (a-b). Le profil de la section violette a été tracé avec un décalage positif en z de +90 nm pour mieux comparer les reliefs de topographie sur le dimère avant et après dépôt de PMMA, avec comme référence le substrat à $z = 0$ nm. (d) Variation de l'épaisseur de PMMA mesurée au niveau du *gap* (indiquée par la flèche en (c)) en fonction de la taille de celui-ci et des dimensions des dimères.

Les profils de hauteur associés aux sections rouge et violette des topographies sont représentés sur la Figure IV.14(c). Le profil sur le dimère après enduction de PMMA est tracé avec un décalage en z de +90 nm (la hauteur PMMA-substrat en dehors des dimères), afin de représenter le recouvrement par le PMMA (en traits violet) du dimère et du substrat SiO_2 (en gris, contour rouge). **Nous constatons que le PMMA forme des ondulations au-dessus des bras du dimère.** Ce type de recouvrement dépend de la mouillabilité⁵ du substrat et des caractéristiques de la solution de PMMA utilisée [32]. Pour ce cas spécifique de dimensions du dimère ($W = 130$ nm, $L = 280$ nm, $G = 300$ nm), une épaisseur de 95 nm environ de PMMA a été déposée dans le *gap* (à l'endroit indiqué par une flèche verticale sur la Figure IV.14(c)).

⁵ La mouillabilité traduit la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface solide.

Cependant, l'épaisseur de PMMA au niveau du *gap* n'est pas fixe et dépend directement de la taille du *gap* et des dimensions des dimères. Elle est systématiquement supérieure aux 90 nm mesurés en dehors des structures. Ces résultats sont synthétisés sur la Figure IV.14(d). Plus le *gap* est petit, plus l'épaisseur de PMMA en son centre est élevée, en conséquence de quoi **la distance entre les nanodiamants déposés ultérieurement et les dimères dépendra des dimensions des dimères et du *gap*** (cf. Figure IV.13(b)). Pour minimiser cet effet, il serait envisageable (i) de réduire l'accélération de la tournette, ou (ii) de diminuer sa vitesse de rotation et abaisser la viscosité du PMMA. Ces essais n'ont pas été menés.

Enfin, il est à noter que nous travaillons avec des substrats (qu'ils soient nano-structurés ou non) carrés de 1 cm de côté afin que les effets de bord lors du dépôt de PMMA, à l'origine d'une variation d'épaisseur et d'une mauvaise homogénéité du dépôt supplémentaires, soient limités à une zone lointaine de notre surface de travail au centre du substrat.

IV.3.4 Assemblages de nanodiamants sur des dimères avec 90 nm de PMMA

Nous avons utilisé une configuration d'injection différente sur chacune des quatre zones lithographiées⁶ d'un substrat SOI nano-structuré recouvert d'une épaisseur de 90 nm de PMMA (Figure IV.15) :

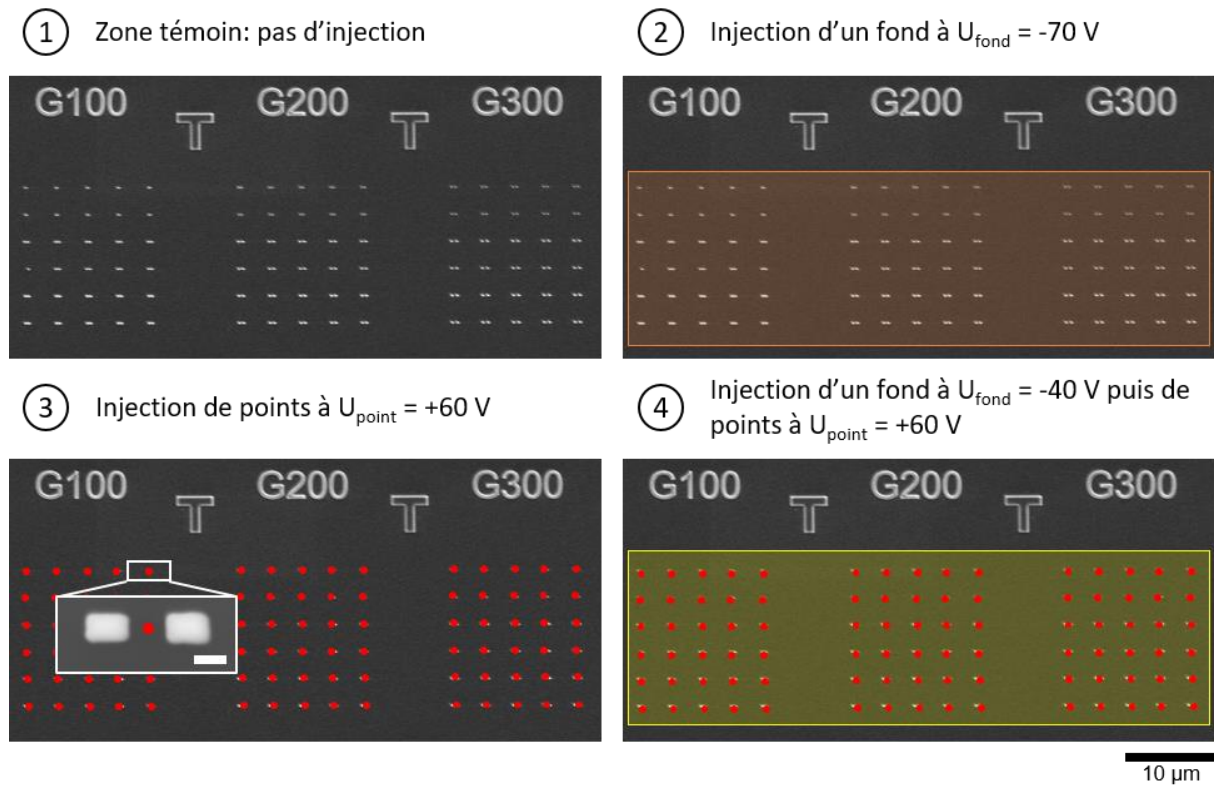
1. Aucune injection n'a été faite sur la première zone, afin de la préserver comme zone témoin.
2. Un fond chargé négativement à $U_{\text{fond}} = -70 \text{ V}$ a été injecté sur une surface de $65 \times 20 \mu\text{m}^2$ de la deuxième zone, couvrant l'ensemble des dimères.
3. Des points chargés positivement à $U_{\text{point}} = +60 \text{ V}$ ont été injectés au centre de chaque dimère. Pour cela, des injections de 5 points de charges (espacés de manière à être centrés sur le *gap* des dimères) formant une ligne horizontale ont été répétées sur chaque ligne de dimères d'une matrice⁷.
4. Une double injection a été utilisée sur la quatrième zone, avec un premier motif composé d'un fond à $U_{\text{fond}} = -40 \text{ V}$ ⁸ de $65 \times 20 \mu\text{m}^2$ puis des motifs de charges composés de lignes de points chargés positivement à $U_{\text{point}} = +60 \text{ V}$.

⁶ Une « zone » correspond à une portion de l'échantillon sur laquelle l'ensemble des dimensions des dimères sont présentes, comme sur les Figures IV.8 (a) et IV.9 (a). Quatre zones avec les dimères sont présentes sur chaque échantillon.

⁷ Chaque zone est composée de trois « matrices » de dimères avec un *gap* de 100, 200 ou 300 nm.

⁸ La tension U_{fond} sur la zone 4 a été choisie plus faible que sur la zone 2 pour tenir compte de la perte de charges dans le temps, de manière à obtenir un potentiel de surface équivalent sur les deux zones à la fin de l'injection. Ce point n'est pas détaillé davantage puisque l'utilisation du fond répulsif sera abandonnée dans la suite du Chapitre IV.

Nous avons ensuite procédé à l'assemblage en appliquant les mêmes paramètres de développement que ceux utilisés dans la section §III.4.3. Le substrat a été immergé pendant $t_{d\text{vpt}} = 30$ s dans une dispersion de nanodiamants colloïdaux à une concentration $C_0/100 = 2,27 \cdot 10^{12}$ NDs/mL puis immergé durant $t_{r\text{inçage}} = 10$ s dans un bain d'éthanol pur, et séché naturellement.



IV.3.4.1 Résultats pour une double injection

Des images de topographie-AFM de dimères après injection et développement sur les zones 4, 2 et 1 sont présentées sur la Figure IV.16(a) de gauche à droite respectivement. Les dimères pris en exemple ici ont tous un *gap* de 300 nm mais nous avons observé les mêmes résultats sur les dimères de *gap* inférieurs.

Sur la zone 4 avec double injection (colonne de gauche), des nanodiamants sont piégés à la fois dans le *gap* des dimères et sur les structures. Sur la zone 2 avec seulement un fond répulsif (colonne du milieu), de nombreux nanodiamants sont adsorbés sur les bras des dimères, mais il n'y en a aucun sur le PMMA autour. Enfin, quelques rares nanodiamants sont adsorbés non sélectivement sur les bras des dimères de la zone sans injection (colonne de

droite). Il apparaît que la présence de nanodiamants sur les bras des dimères est commune aux deux configurations avec injection d'un fond chargé négativement.

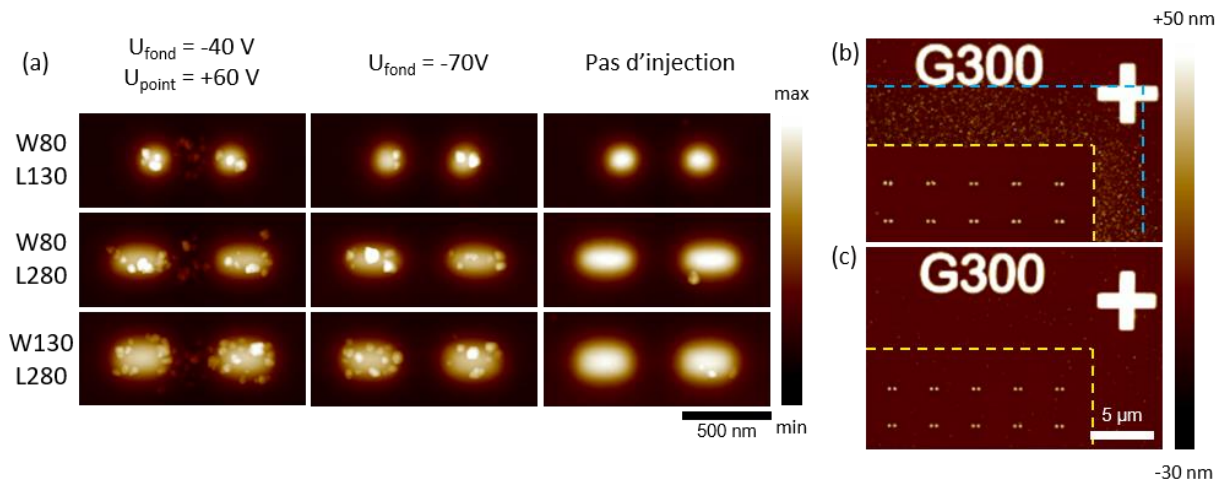


Figure IV.16 : Images de topographie-AFM après assemblage de nanodiamants dans le gap de dimères espacés de 300 nm, pour différentes configurations d'injection. (a) Dimères de référence sans injection (colonne de gauche), dimères avec injection d'un fond chargé négativement (colonne centrale), dimères avec une double injection (colonne de droite). (b-c) Bordures de matrice, pour les configurations (b) avec injection d'un fond chargé négativement et (c) sans injection. Le contour réel du fond est indiqué en trait pointillé jaune en (b), et reproduit en (c) pour faciliter la comparaison des images. Le contour en trait pointillé bleu en (b) est un repère pour distinguer les régions non-sélective (entre les bordures jaune et bleu) et sélective (au-delà du contour bleu) sur PMMA non chargé.

La Figure IV.16(b-c) montre des images de topographie-AFM du bord de la matrice de dimères avec un *gap* de 300 nm (b) sur la zone chargée avec un fond négatif seulement (zone 2), et (c) sur la zone non chargée (zone 1). En adéquation avec les images de la Figure IV.16(a), sur la zone 2 (Figure IV.16(b)) la sélectivité est excellente au niveau du fond chargé négativement (les nanodiamants sur les bras des dimères ne sont pas visibles à cette échelle), indiqué ici par un trait pointillé jaune. Un nuage dense de nanodiamants est présent autour du fond et la limite de ce dépôt non-sélectif avec le fond est très nette. Ce dernier exerce donc bien un effet répulsif sur les nanodiamants. Au-delà de quelques micromètres (limite représentée par un trait pointillé bleu), la sélectivité sur le PMMA non chargé est de nouveau très élevée. Ces résultats suggèrent que lors de l'étape de développement, les nanodiamants en suspension proches de la zone chargée négativement ne peuvent pas être adsorbés sur le motif de charges à cause de la force électrophorétique répulsive importante, et sont « renvoyés » sur la bordure extérieure (au plus proche du fond). Le dépôt non-sélectif sur le PMMA non chargé décroît progressivement à mesure que la distance avec le fond augmente, jusqu'à devenir minime au-delà de la bordure bleue. La sélectivité est tout aussi élevée sur cette région (et sur le fond répulsif) que sur le PMMA non chargé de la zone 1 sans aucune injection (Figure IV.16(c), la limite en trait pointillé jaune est représentée de nouveau pour faciliter la comparaison avec la topographie en (b)). Ceci confirme que le nuage de nanodiamants en (b) est dû à un effet de déviation causé par le fond chargé négativement, et qu'en dehors de cet effet particulier, le dépôt non sélectif de nanodiamants sur PMMA non chargé est très faible (contrairement aux observations du Chapitre III).

Les résultats de la Figure IV.16 sont cohérents avec nos attentes : **l'assemblage de nanodiamants est sélectif au centre des dimères et le fond chargé négativement exerce un effet répulsif sur les nanodiamants**. Cependant, dans les cas où ce fond est injecté, des nanodiamants sont également adsorbés sur les bras des dimères.

Pour en savoir plus, nous avons réalisé des cartographies AM-KFM sur des dimères juste après injection d'un fond chargé négativement ou après une double injection. Comme expliqué dans la section §III.2.3.3, lors d'une image AM-KFM la pointe effectue un double passage à la surface de l'échantillon, relevant pour une même ligne à la fois la topographie de la surface et le potentiel de surface.

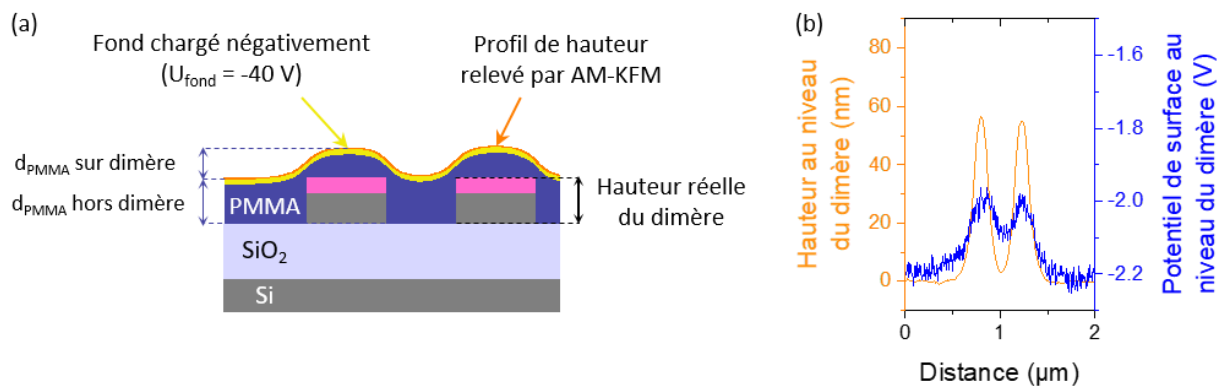


Figure IV.17 : (a) Représentation schématique de la structure de l'échantillon et du motif de charges avec injection simple d'un fond chargé négativement (en jaune). (b) Profils de hauteur (axe de gauche, en orange) et de potentiel de surface (axe de droite, en bleu) relevés sur un dimère de dimensions $W = 80$ nm, $L = 130$ nm et $G = 300$ nm après injection d'un fond à $U_{\text{fond}} = -40$ V.

Nous avons injecté un fond simple chargé négativement à $U_{\text{fond}} = -40$ V (en jaune sur la Figure IV.17(a)) sur un dimère de dimensions $W = 80$ nm, $L = 130$ nm et $G = 300$ nm recouvert de 90 nm^9 de PMMA (en violet). Le profil de hauteur au niveau du dimère¹⁰ (en orange sur la Figure IV.17(a)) est tracé en orange sur l'axe de gauche de la Figure IV.17(b), et le potentiel de surface au niveau du dimère est tracé en bleu sur l'axe de droite. Le potentiel de surface du fond chargé négativement est de $V_{\text{fond}} \approx -2,2$ V environ en dehors du dimère. Il apparaît qu'après injection du fond négatif, le potentiel de surface n'est pas constant sur le dimère et en dehors de celui-ci. Une différence de potentiel de surface de +200 mV environ émerge entre les bras du dimère et la surface autour. Ces deux pics rapprochés visibles en AM-KFM sur la Figure IV.17(b) correspondent parfaitement à la position des deux bras du dimère. Nous avons donc injecté moins de charges sur le dimère qu'à côté de celui-ci.

⁹ Epaisseur mesurée en dehors des structures.

¹⁰ Attention, ce profil n'indique pas la hauteur réelle du dimère mais la différence de hauteur entre les bras des dimères recouverts de PMMA et la surface de silice recouverte de PMMA (cf. Figure IV.17(a)).

Deux causes peuvent expliquer ce phénomène :

- L'épaisseur de PMMA : comme schématisé sur la Figure IV.17(a), le PMMA forme des ondulations de quelques dizaines de nanomètres au-dessus des bras du dimère, mais l'épaisseur maximale de ces ondulations est tout de même largement inférieure à l'épaisseur du PMMA de part et d'autre du dimère (cf. section §IV.3.3.2 et Figure IV.14(c)), ici de 90 nm. Or nous avons montré précédemment que l'amplitude du potentiel de surface des points de charges augmente avec l'épaisseur de PMMA.
- La structure de l'échantillon : les points de charges situés au niveau des bras des dimères sont séparés de la contre-électrode de silicium par un empilement PMMA/HSQ/silicium/silice tandis que la structure de l'échantillon au niveau des points de charges en dehors des dimères est constituée de PMMA/silice.

Ces différences ont pour conséquence que le potentiel de surface du fond est négatif sur le dimère et autour de celui-ci, mais plus élevé (moins chargé) sur les bras du dimère qu'en dehors. Cependant un potentiel de surface de -2 V ne peut *a priori* pas générer une force électrophorétique attractive conduisant à l'assemblage de nanodiamants. Il est donc plus probable que lors du développement les nanodiamants soient déviés sur les bras du dimère à cause du fort fond répulsif de part et d'autre, de la même manière que le phénomène observé sur la Figure IV.16(b) et décrit au-dessus.

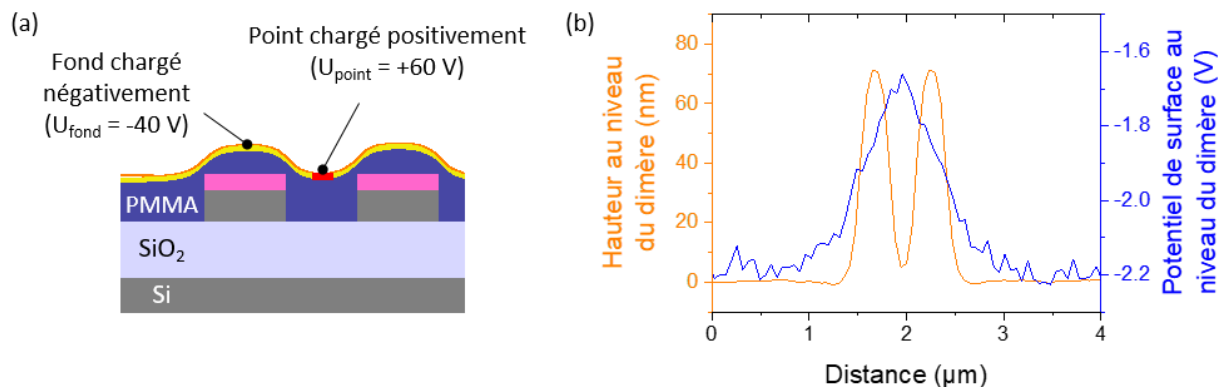


Figure IV.18 : (a) Représentation schématique de la structure de l'échantillon et du motif de charges avec double injection (fond chargé négativement, en jaune, et point chargé positivement au centre du dimère, en rouge). (b) Profils de hauteur (axe de gauche, en orange) et de potentiel de surface (axe de droite, en bleu) relevés sur un dimère de dimensions $W = 130$ nm, $L = 280$ nm et $G = 300$ nm après injection du fond à $U_{\text{fond}} = -40$ V et du point à $U_{\text{point}} = +60$ V.

La Figure IV.18(a) schématise la structure d'un échantillon avec dimère ainsi que la position des motifs de charges d'une double injection (fond négatif en jaune, point positif en rouge) sur ce dimère. Les profils de topographie et de potentiel de surface relevés après une double injection avec $U_{\text{fond}} = -40$ V et $U_{\text{point}} = +60$ V (zone 4) sur un dimère de dimensions $W = 130$ nm, $L = 280$ nm et $G = 300$ nm sont tracés sur la Figure IV.18(b). Un pic de potentiel de surface est centré sur le dimère, et présente une différence de potentiel de surface de $\approx +500$ mV par rapport au fond (supérieure à celle mesurée dans le cas de l'injection simple d'un fond à $U_{\text{fond}} = -40$ V). Il s'agit d'une superposition des deux pics de potentiel de surface alignés avec les bras des dimères et dus à l'injection d'un fond chargé négativement, et du pic de potentiel

de surface plus élevé aligné avec le *gap* du dimère et dû à l'injection du point chargé positivement. Ce profil AM-KFM final est cohérent avec l'observation d'un assemblage sélectif au centre du dimère constitué d'une dizaine de nanodiamants, doublé d'un assemblage non sélectif sur le dimère de plusieurs dizaines d'objets (Figure IV.16(a), colonne de gauche).

Ces résultats démontrent qu'il n'est pas possible avec une double injection d'obtenir des assemblées sélectives de nanodiamants dans le *gap* des dimères sans en déposer également sur les bras des dimères.

IV.3.4.2 Résultats pour une injection de points simple, sans fond répulsif

Les résultats d'assemblage pour la configuration d'injection avec un motif de charges simple (zone 3, cf. Figure IV.15) composé de points à $U_{\text{point}} = +60$ V sont maintenant discutés.

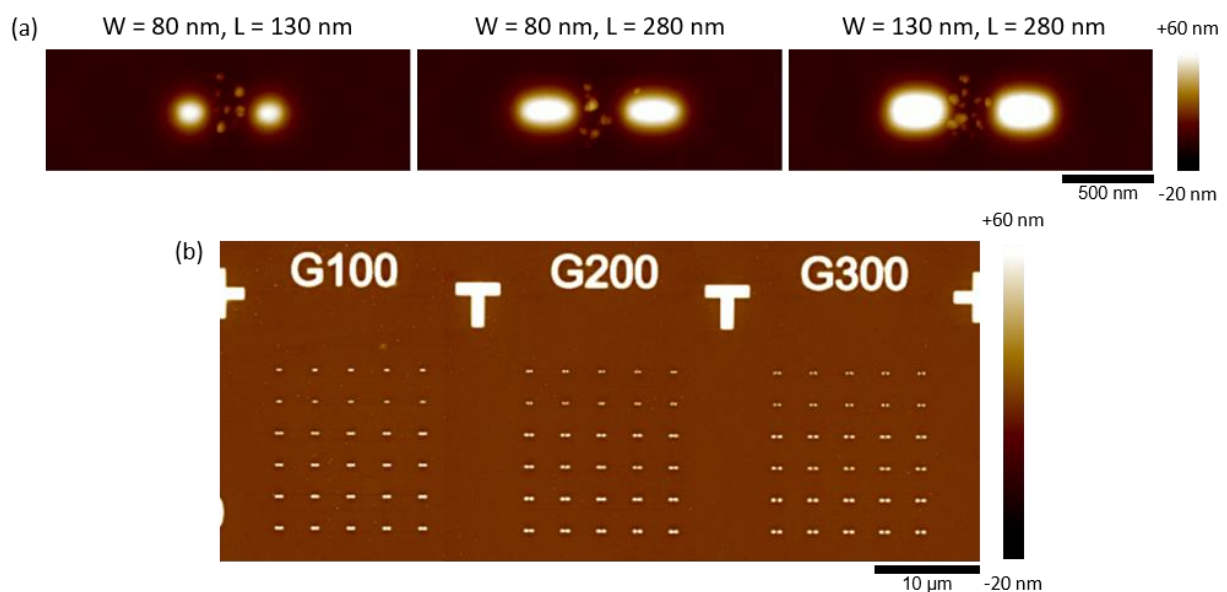


Figure IV.19 : Images de topographies-AFM sur la zone avec les dimères correspondant à la configuration d'injection avec des points chargés positivement à $U_{\text{point}} = +60$ V seulement. (a) Zoom sur trois dimères avec un *gap* de 300 nm. (b) Topographie globale de la zone 3.

D'après la Figure IV.19(a), les nanodiamants sont assemblés dans le *gap* des dimères seulement, au nombre de 11 en moyenne (pour l'ensemble des dimères à $G = 300$ nm). L'épaisseur de PMMA permet d'injecter une quantité de charges suffisante pour générer une force électrophorétique attractive capable d'attirer et piéger une dizaine de nanodiamants entre les bras des dimères. Comme sur les images de la Figure IV.16(a), on constate que **les assemblées sont bien alignées horizontalement et verticalement¹¹ avec les dimères.**

¹¹ La position relative des assemblées par rapport aux dimères dépend d'une part de l'alignement de l'échantillon sur le support (légèrement incliné ou non), et d'autre part du centre de la fenêtre de balayage de l'échantillon par la pointe AFM lors de l'injection de la ligne de points de charges.

De plus, la sélectivité des assemblées est excellente : sur ces exemples, aucun nanodiamant n'est présent sur la surface de PMMA en dehors du *gap*, et un nanodiamant au maximum est adsorbé non-sélectivement sur le bras d'un dimère. La sélectivité semble homogène sur l'ensemble de la zone concernée, comme en atteste la topographie-AFM de la Figure IV.19(b). Contrairement aux observations du Chapitre III sur les assemblées de nanodiamants sur substrat SiO₂/Si, les assemblées sont sélectives même sans recourir à l'injection d'un fond répulsif. Cette différence peut être attribuée à l'étape de gravure plasma lors de la fabrication des nano-structures, ayant entraîné une modification de la surface de silice et une affinité moindre entre les nanodiamants et la surface PMMA/silice.

Pour conclure, la double injection ne peut pas être utilisée sur ces substrats de type SOI après EBL à moins que l'assemblage de nanodiamants sur les dimères soit souhaitable. Par contre, **les assemblées dans le *gap* des dimères résultant de l'injection de points chargés positivement sans fond préalable sont sélectives et ne sont pas accompagnées d'un dépôt résiduel de nanodiamants sur les bras des dimères.** C'est un avantage car l'injection de points seule est plus rapide et plus simple à mettre en œuvre (seule la tension d'injection des points est à choisir).

IV.3.5 Optimisation du procédé de nanoxérographie-AFM pour le substrat SOI

- Motif de charges

Au vu des résultats d'injection et d'assemblage selon l'épaisseur de PMMA et la configuration d'injection utilisée, nous avons choisi de poursuivre les expériences de nanoxérographie-AFM avec comme motif de charges des points chargés positivement sans fond préalable, et une épaisseur de PMMA de 90 nm.

- Calibration de la tension d'injection des points

Des assemblages de nanodiamants ont été réalisés sur un substrat SOI après EBL mais non nano-structuré avec une tension d'injection des points U_{point} comprise entre +30 et +80 V. Le nombre moyen de nanodiamants par assemblée a été relevé pour chaque tension d'injection, et est tracé (en gris) sur la Figure IV.20(a). A titre de comparaison, nous avons également représenté sur cette figure le nombre de nanodiamants assemblés en moyenne dans le *gap* des dimères de l'échantillon nano-structuré décrit dans la partie précédente (en rouge, $U_{\text{point}} = +60$ V). Le potentiel de surface des points de charges du substrat sans dimères ayant donné lieu aux assemblées en (a) a été mesuré par AM-KFM et son évolution avec la tension d'injection est tracée sur la Figure IV.20(b).

On observe que le nombre de nanodiamants augmente avec le potentiel de surface des points, *via* leur tension d'injection. Un potentiel de surface compris entre 80 et 690 mV permet d'assembler entre 2 et 27 nanodiamants en moyenne. Le nombre de nanodiamants sur les

points de charges à +60 V est inférieur pour les assemblées dans le *gap* des dimères en comparaison du substrat sans dimères (11 vs 15 NDs).

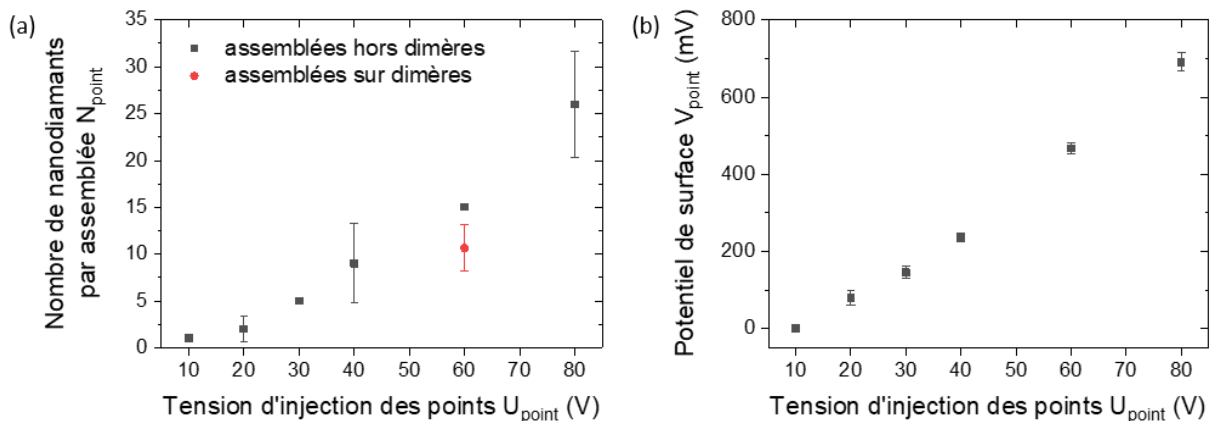


Figure IV.20 : Evolution (a) du nombre de nanodiamants par assemblée et (b) du potentiel de surface des points en fonction de la tension d'injection des points. Les carrés gris correspondent aux données d'assemblées sur substrat SOI après EBL hors dimères et le rond rouge aux assemblées dans le *gap* de dimères sur un substrat nano-structuré.

Nous nous sommes fiés à ces données pour choisir la tension d'injection à utiliser pour les assemblages suivants, sur substrat nano-structuré. Nous avons opté pour une tension $U_{\text{point}} = +40$ V. D'après la Figure IV.20(a), une moyenne de 5-6 nanodiamants est attendue. Les résultats du Chapitre III ont montré que des assemblées de 1-10 nanodiamants contiennent statistiquement entre 0 et 5 centres NV. Les assemblées avec $U_{\text{point}} = +40$ V devraient donc nous permettre d'étudier des configurations avec un centre NV unique, ou bien très peu d'émetteurs.

- Caractérisation topographique des assemblées & influence du *gap*

Nous avons réalisé des assemblages de nanodiamants sur un échantillon nano-structuré avec comme seul motif de charges une ligne de 5 points chargés positivement à $U_{\text{point}} = +40$ V et centrés sur le *gap* des dimères. Ce motif a été injecté sur chaque ligne de dimères d'une zone (comprenant les 90 dimères), avec une durée totale d'injection inférieure à 35 minutes. Une zone complète de dimères sans injection a été préservée ailleurs sur l'échantillon.

Des nanodiamants ont été assemblés avec succès sur la totalité des dimères au centre desquels des points de charges ont été injectés. Des topographies-AFM représentatives des assemblées sont montrées sur la Figure IV.21(a), et correspondent à des dimères avec un espacement de 100 nm. Les assemblées sont composées d'un nombre moyen de 6 nanodiamants, toutes dimensions de dimères confondues. **Ce résultat est cohérent avec la discussion ci-dessus et correspond au nombre de nanodiamants visé.**

Une tendance se dégage cependant lorsque l'on compte le nombre de nanodiamants par assemblée en fonction du *gap* des dimères. L'influence de l'espacement des bras des dimères sur les caractéristiques des assemblées est représentée sur la Figure IV.21(b). Davantage de nanodiamants sont assemblés sur les dimères lorsque leur *gap* augmente (Figure IV.21(b), axe

de gauche, carrés rouges). Nous mesurons en moyenne 4 NDs pour $G = 100$ nm contre 7 NDs pour $G = 300$ nm. Cette différence peut s'expliquer de deux manières.

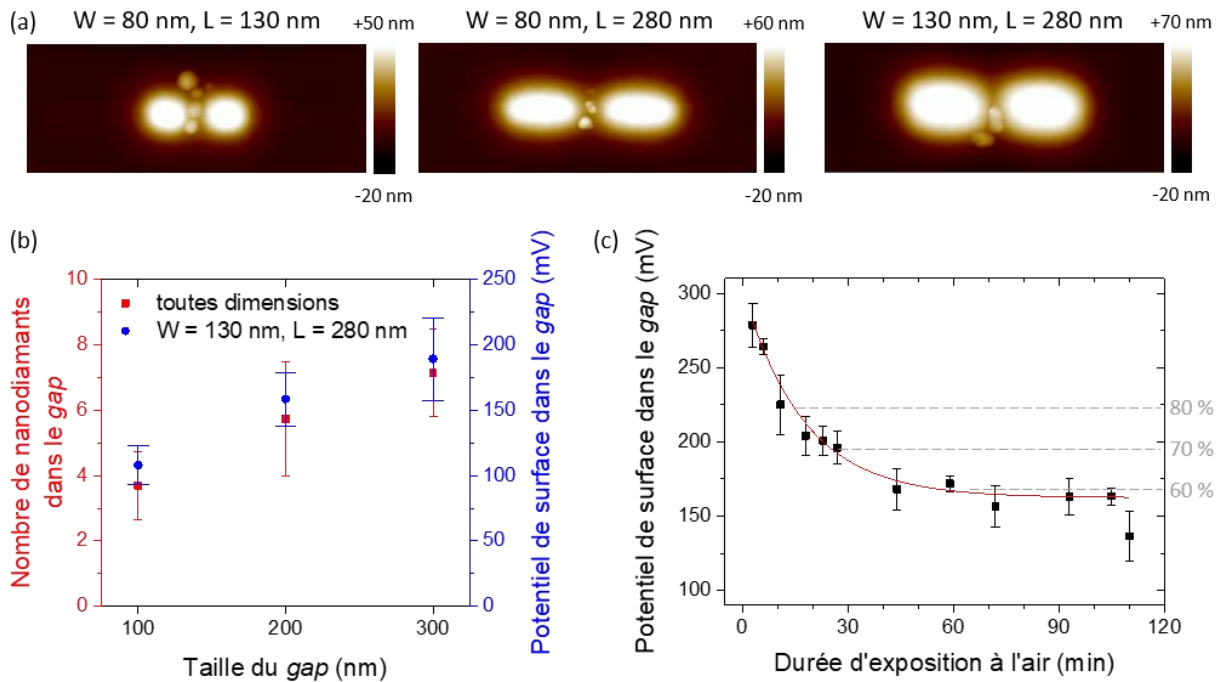


Figure IV.21 : (a) Images de topographies-AFM d'assemblées dans le *gap* ($G = 100$ nm) de quelques dimères après injection simple de points chargés positivement à +40 V, et développement. (b) Evolution du nombre de nanodiamants (axe de gauche, carrés rouges) et du potentiel de surface des points de charges dans le *gap* des dimères (axe de droite, ronds bleus) en fonction de la taille du *gap*. Le nombre de nanodiamants est moyenné sur l'ensemble des neuf dimensions de dimères. Le potentiel de surface a été relevé seulement sur les dimères de dimensions $W = 130$ nm et $L = 280$ nm. (c) Rétention de charges par exposition à l'air de points de charges à +40 V dans le *gap* d'un dimère de dimensions $W = 80$ nm, $L = 280$ nm et $G = 300$ nm. Le trait rouge correspond à un ajustement avec une fonction exponentielle décroissante (détails dans le texte). Les traits gris pointillés indiquent le pourcentage de charges initiales conservé après une certaine durée d'exposition à l'air.

Tout d'abord, le nombre de nanodiamants par assemblée est limité pour les petits *gap* par l'encombrement stérique. Les nanodiamants ont une taille moyenne de 15 nm et sont soumis à la répulsion Coulombienne entre eux, en raison de quoi il n'est pas possible d'accumuler plus de 3 nanodiamants en moyenne dans un *gap* de 100 nm (d'autant plus que la taille « effective » du *gap* est abaissée à cause du recouvrement des dimères par le PMMA) (cf. Figures IV.21(a) et IV.14(c)).

D'autre part, au moment même de l'injection, il semble que le potentiel de surface mesuré sur les assemblées est d'autant plus élevé que les bras du dimère sont éloignés (Figure IV.21(b), axe de droite, ronds bleus). Le potentiel de surface mesuré dans un *gap* de 100 nm est de 108 mV en moyenne contre 189 mV pour $G = 300$ nm. L'épaisseur variable de PMMA au centre des dimères selon la taille du *gap* n'est vraisemblablement pas à l'origine de cette différence. Les observations précédentes tendent à montrer que l'épaisseur de PMMA est plus élevée pour les petits *gap* que pour les grands (cf. §IV.3.3.2). Le potentiel de surface devrait donc au contraire être supérieur sur les points de charges à $G = 100$ nm comparé à ceux à $G = 300$ nm. Il est donc plus probable que cette différence de potentiel de surface soit liée à

l'environnement du point de charges et à la structure du substrat à proximité immédiate. La distance latérale (dans le plan xy) du point de charges par rapport aux bras du dimère pourrait jouer un rôle similaire à celui de la hauteur en z du point de charges par rapport à une nano-structure (cf. §IV.3.4.1). Il semble que la diminution de la quantité de charges injectées lorsque le *gap* est faible soit due à la diffusion des charges dans les bras des dimères.

Par ailleurs, la durée d'injection totale (≈ 35 min) est suffisamment élevée pour observer une perte de charges des motifs. La rétention de charges dans une épaisseur de PMMA a été étudiée précédemment [30], [31]. La perte de charges dépend de l'environnement d'injection (humidité ambiante) [33], des caractéristiques du substrat (conductivité électrique, hydrophobie) et de mécanismes latéraux ou verticaux de diffusion ou conduction des charges en surface ou en volume [30], [31].

Il en résulte une diminution du potentiel de surface des motifs au cours du temps dans le cas d'un substrat exposé à l'air. D'après la Figure IV.21(c), le potentiel de surface initial (à $t = 0$ s) mesuré sur des points de charges à $U_{\text{point}} = +40$ V au centre d'un dimère de dimensions $W = 80$ nm, $L = 280$ nm et $G = 300$ nm décroît progressivement pendant 1h30 puis se stabilise. Cette décroissance est bien modélisée par une loi de type exponentielle décroissante (déjà employée dans des travaux précédents [31]), définie comme :

$$V_{\text{point}}(t_{\text{air}}) = e^{-\frac{t_{\text{air}}}{\tau_{\text{air}}}} D + V_0 \quad (\text{IV.2})$$

avec $V_{\text{point}}(t_{\text{air}})$ le potentiel de surface après un temps t_{air} d'exposition à l'air, D et V_0 des constantes, et τ_{air} un temps caractéristique. Dans le cas présent ($d_{\text{PMMA}} = 90$ nm et $U_{\text{point}} = +40$ V), $D = 136$, $\tau_{\text{air}} = 17 \text{ min}^{-1}$ et $V_0 = 160$ mV.

Après 15 minutes environ, le potentiel de surface est 20 % plus faible. Il est 40 % plus faible après 1 heure et évolue peu ensuite. Par conséquent, au cours de l'injection, les motifs injectés en premier voient leur potentiel de surface diminuer tandis que les motifs suivants sont injectés. Au moment du développement, le potentiel de surface des motifs sur les dimères avec $G = 100$ nm a davantage diminué que ceux à $G = 200$ nm, et ceux à $G = 300$ nm sont les plus élevés.

En addition de l'encombrement stérique dans le *gap*, ces deux raisons relatives à la quantité de charges injectées dans le substrat (potentiel de surface initial et perte de charges) justifient également que le nombre de nanodiamants augmente avec l'espacement des bras des dimères.

IV.4 Etude du couplage optique nanodiamants/dimères

Le nombre de nanodiamants par assemblée, l'alignement et la sélectivité des assemblées étant satisfaisants, nous avons choisi de poursuivre l'analyse de cet échantillon à $U_{\text{point}} = +40$ V en caractérisant optiquement les systèmes nanodiamants/dimères.

IV.4.1 Mesures de photoluminescence

IV.4.1.1 Luminescence du PMMA

- Signature spectrale du PMMA

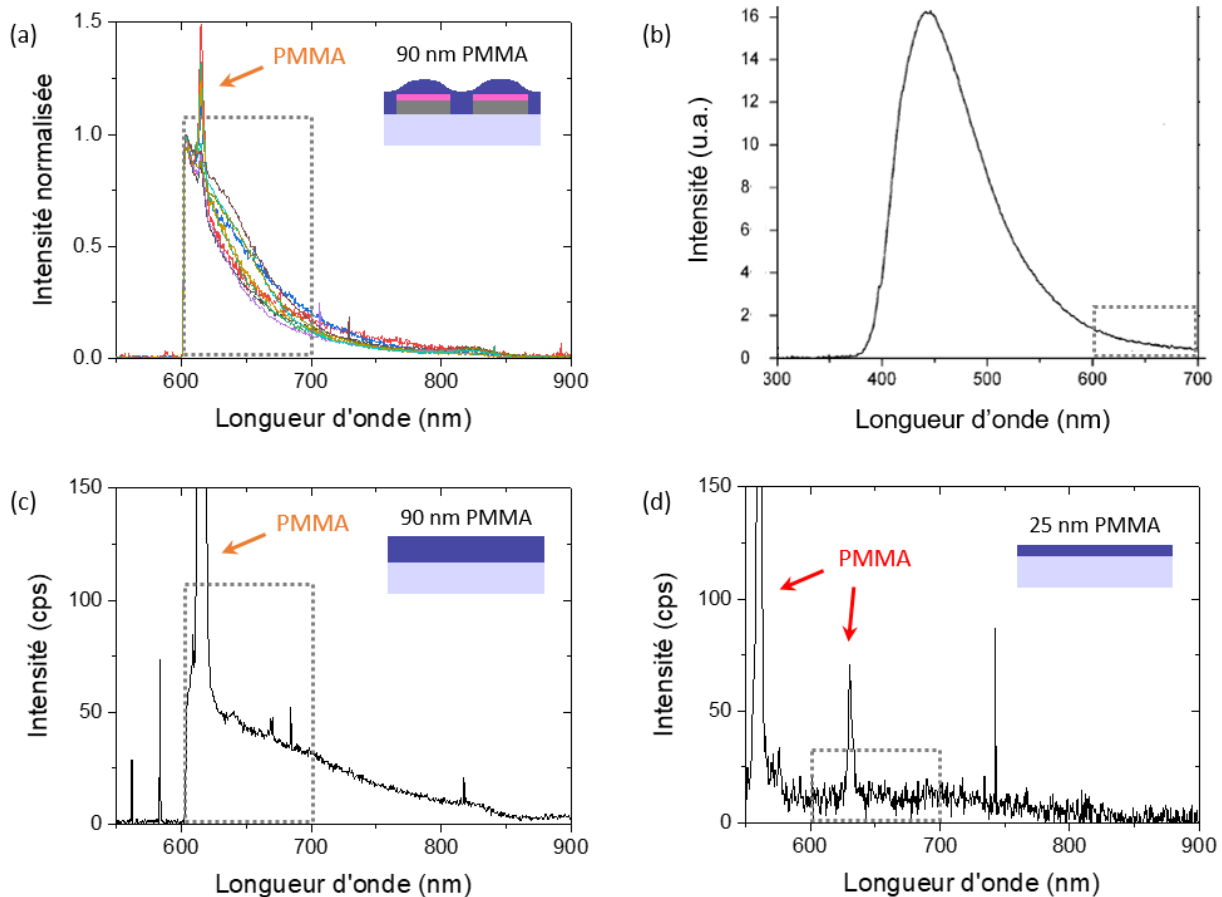


Figure IV.22 : Spectres de luminescence du PMMA enregistrés dans différentes configurations expérimentales. (a) Sur neuf dimères recouverts par un film de 90 nm de PMMA (un par ensemble de dimensions) avec un filtre passe-haut à 600 nm (substrat SOI après EBL). (b) Sur du PMMA pur, sous excitation à la longueur d'onde $\lambda_L = 355$ nm (adapté de [34]). (c) Sur 90 nm de PMMA loin de toute structure et sans aucune étape de nanoxérographie-AFM, avec un filtre passe-haut à 600 nm (substrat SOI après EBL). (d) Sur 25 nm de PMMA (substrat SiO_2/Si , cf. Chapitre III). Les pics d'émission indiqués par une flèche orange en (a) et (c) sont situés à 615 nm et ceux indiqués par une flèche rouge en (d) sont à 575 et 630 nm respectivement. Les contours en pointillés gris délimitent la fenêtre spectrale [600 ; 700] nm commune aux quatre spectres. Les spectres (c) et (d) ont été enregistrés dans les mêmes conditions d'excitation.

Les spectres de luminescence ont été enregistrés sur des dimères recouverts de 90 nm de PMMA et sans nanodiamants de la zone sans injection après nanoxérographie-AFM. Les mesures ont été réalisées avec une excitation continue à la longueur d'onde $\lambda_L = 520$ nm et une puissance de $\approx 0,5$ mW en entrée d'objectif, avec une durée d'intégration identique (60 s). Les neuf spectres tracés sur la Figure IV.22(a) correspondent chacun à un dimère de dimensions différentes et ont été normalisés par rapport au maximum d'intensité à la coupure $\lambda_{\text{passe-haut}} \approx 600$ nm pour faciliter leur comparaison. Ce maximum est de l'ordre de 10^2 - 10^3 coups selon les dimères. On constate que **l'intensité de luminescence est non nulle même en l'absence de nanodiamants**, décroît fortement entre 600 et 700 nm puis plus faiblement

jusqu'à 850 nm. Cette luminescence du PMMA a déjà été rapportée dans la littérature scientifique : le maximum du spectre d'émission du PMMA (reproduit d'après la référence [34] sur la Figure IV.22(b)) est situé autour de 450 nm, et sa largeur à mi-hauteur est de 100 nm environ [34].

D'après la Figure IV.22(a), un pic d'émission à 615 nm (indiqué par une flèche orange) est commun à l'ensemble des dimères. On retrouve également la signature de ce pic sur le spectre d'émission enregistré sur une épaisseur de PMMA seule (hors structure, sans étape de développement) avec une densité d'excitation plus élevée, et tracé sur la Figure IV.22(c). De même qu'en (a), l'intensité de luminescence (en dehors du pic) est non-nulle, maximale à $\lambda_{\text{passe-haut}} \approx 600$ nm puis décroît sur une fenêtre de 200 nm. Le pic à 615 nm ne provient donc pas d'une contamination de la solution de nanodiamants ou de la verrerie utilisée lors du développement, mais du PMMA déposé à la surface des échantillons.

L'intensité de luminescence du PMMA entre 600 et 850 nm et la position spectrale du pic intense et localisé semblent dépendre de l'épaisseur du film électret. En effet, sur les échantillons du Chapitre III, le signal de luminescence enregistré sur 25 nm de PMMA seul (retracé sur la Figure IV.22(d)) était extrêmement faible sur cette fenêtre spectrale, tandis que le pic attribué à une luminescence du PMMA au-delà de 600 nm était identifié à 630 nm (cf. §III.4.3.4) et non à 615 nm comme c'est le cas ici.

La contribution de ces spectres de luminescence du PMMA à la luminescence totale mesurée sur les assemblées couplées aux dimères devra être prise en compte pour traiter les données.

- Exaltation du signal de luminescence du PMMA par les dimères

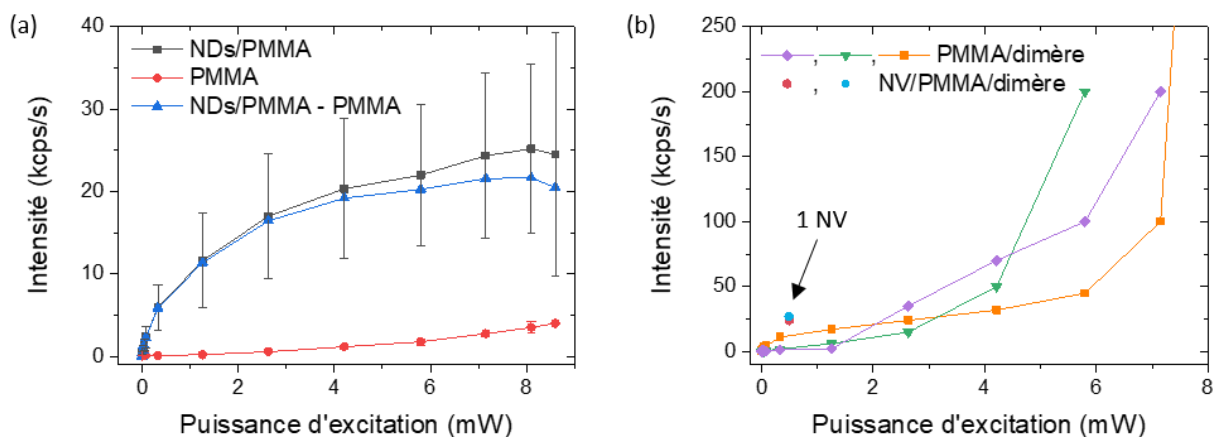


Figure IV.23 : Evolution de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance d'excitation. (a) Mesures sur des nanodiamants sur PMMA (carrés gris) ou sur du PMMA seul (ronds rouges). La différence entre les mesures sur NDs/PMMA et celles sur PMMA seul est tracée en triangles bleus. (b) Mesures sur des dimères de dimensions variables recouverts de PMMA.

Nous avons mesuré le signal de luminescence (en millier de coups par seconde) sur des nanodiamants isolés, sur PMMA seul et sur des dimères sans assemblées en fonction de la

puissance laser en entrée d'objectif, à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_L = 532$ nm. La Figure **IV.23** montre les courbes de saturation obtenues.

Le signal de luminescence des nanodiamants (moyenné sur 3 NDs) et du PMMA (moyenné sur 2 mesures à des emplacements différents) est représenté sur la Figure **IV.23(a)**. L'intensité de luminescence attribuée aux nanodiamants seuls (en bleu) correspond à la différence entre le signal mesuré sur les nanodiamants/PMMA (en gris) et sur le PMMA (en rouge). D'après ces résultats, la saturation optique des centres NV est atteinte pour une puissance du faisceau laser $P_{\text{laser}} \approx 7$ mW en entrée d'objectif.

La Figure **IV.23(b)** représente l'évolution du signal de luminescence enregistré sur trois dimères recouverts de PMMA et sans nanodiamants (en violet, vert et orange) en fonction de la puissance laser. Au-delà de 2-6 mW, l'intensité diverge très fortement. Il semble que **les dimères exaltent fortement la luminescence parasite provenant du PMMA**.

L'intensité de luminescence mesurée sur deux assemblées de nanodiamants contenant un centre NV unique dans le *gap* de dimères à $P_{\text{laser}} \approx 0,5$ mW est indiquée en rouge et bleu sur cette même figure pour faciliter la comparaison quantitative des intensités de luminescence.

Sauf mention contraire, les mesures réalisées sur cet échantillon et présentées dans la suite de ce chapitre ont été effectuées avec une faible puissance d'excitation ($P_{\text{laser}} \approx 0,5$ mW), correspondant à un rapport signal sur bruit de 2 environ au minimum (dans la configuration la moins favorable où les nanodiamants contiennent un seul centre NV).

IV.4.1.2 Luminescence des assemblées de nanodiamants

La cartographie de luminescence de la matrice avec un *gap* $G = 100$ nm est donnée en exemple sur la Figure **IV.24(a)**. Les dimères les plus petits ($W = 80$ nm et $L = 130$ nm, sur les deux lignes du haut) se distinguent difficilement du fond de PMMA. La luminescence en provenance des nanodiamants positionnés au niveau de ces dimères n'est pas ou presque pas détectable. Ceci est dû au fait que ces structures sont non résonantes, et donc n'exaltent pas l'émission des nanodiamants (cf. section §**IV.2.3.2**). Nous pouvons ajouter à cela que nous travaillons ici à faible densité d'excitation et en régime impulsionnel, en conséquence de quoi le signal issu des nanodiamants et du PMMA recouvrant les dimères est faible. L'intensité de luminescence est plus élevée sur les dimères de longueur $L = 280$ nm (les quatre lignes du bas), diffère selon les dimères, et reflète la variabilité du nombre de nanodiamants (et donc d'émetteurs) par assemblée et de leur position par rapport aux dimères. La question des variations d'intensité sur les dimères en fonction de leurs dimensions sera discutée plus en détail dans la section suivante. La Figure **IV.24(b-e)** détaille le cas d'un dimère à $W = 80$ nm, $L = 280$ nm et $G = 100$ nm (dimère ① indiqué en contour blanc sur la Figure **IV.24(a)**). D'après l'image de topographie-AFM, seulement 2 nanodiamants sont déposés dans le *gap* (Figure **IV.24(b)**). La luminescence (sous excitation continue) est localisée au centre du dimère (Figure **IV.24(c)**).

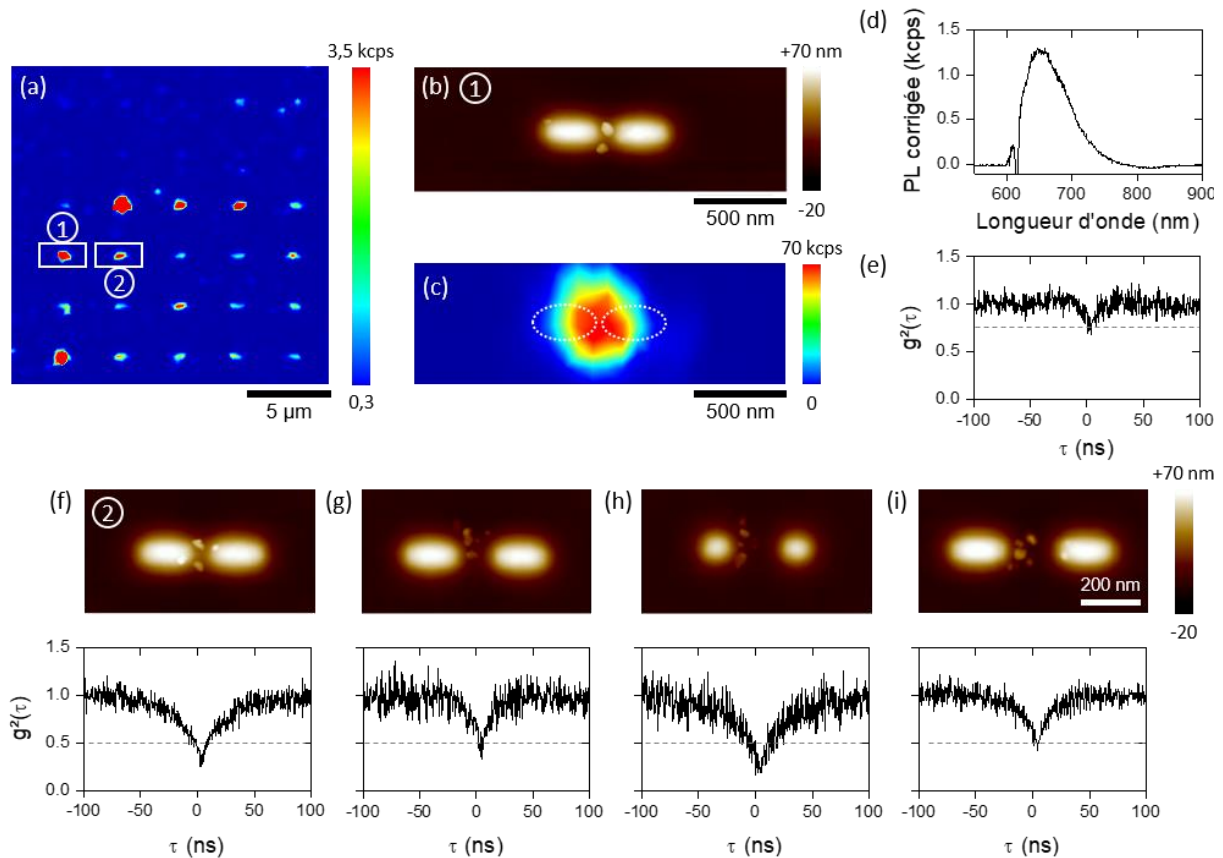


Figure IV.24 : (a) Cartographie de luminescence (en régime impulsionnel) des assemblées sur la matrice de dimères à $G = 100$ nm. (b-e) Caractérisation topographique et optique de l'assemblée sur le dimère ① encadré en blanc sur l'image (a), de dimensions $W = 80$ nm, $L = 280$ nm. (b) Topographie-AFM. (c) Cartographie de luminescence (en régime continu). (d) Spectre d'émission corrigé. (e) Courbe d'autocorrélation en intensité. (f-i) Topographies AFM (haut) et courbes de $g^2(\tau)$ (bas) d'assemblées de nanodiamants avec 1-2 émetteurs sur des dimères de dimensions variables. (f) $W = 80$ nm, $L = 280$ nm, $G = 100$ nm. (g) $W = 80$ nm, $L = 280$ nm, $G = 200$ nm. (h) $W = 80$ nm, $L = 130$ nm, $G = 300$ nm. (i) $W = 80$ nm, $L = 280$ nm, $G = 300$ nm.

- Correction des spectres d'émission enregistrés sur les assemblées

Afin d'extraire les spectres d'émission des centres NV, les spectres enregistrés sur les assemblées de nanodiamants au centre des dimères ont été corrigés par soustraction des spectres de luminescence du PMMA sur les dimères présentés dans le paragraphe précédent (Figure IV.22(a)).

La Figure IV.24(d) montre le spectre d'émission corrigé de l'assemblée couplée au dimère mis en avant sur la Figure IV.24(b-e). **On retrouve la signature large-bande du centre NV, de 600 à 800 nm.** Le creux à 615 nm est dû à la différence d'intensité du pic d'émission du PMMA entre le spectre enregistré sur l'assemblée couplée au dimère et celui enregistré sur le dimère utilisé pour la normalisation.

- Nombre d'émetteurs par assemblée sur les dimères

D'après la fonction d'autocorrélation $g^2(\tau)$ du dimère pris pour exemple, environ 4 émetteurs sont présents sur l'assemblée (Figure IV.24(e)).

Les courbes d'autocorrélation ont été enregistrées sur l'ensemble des 90 dimères de la zone. Pour rappel, des nanodiamants ont été assemblés sur 100 % des dimères. Nous avons observé un dégroupement de photons dans 59 % des cas (le nombre d'émetteurs étant autrement soit nul, soit supérieur à ≈ 10). Nous avons ensuite relevé le nombre d'émetteurs sur les configurations d'assemblées/dimères pour lesquelles les dimères étaient intacts¹² (88 % des dimères), les nanodiamants bien alignés dans le *gap* (94 % des assemblées) et présentaient un dégroupement de photons suffisamment marqué pour ajuster les données expérimentales avec une incertitude inférieure à ± 3 centres NV (équivalent à $g^2(0) \leq 0,9$, soit 52 % des $g^2(\tau)$), c'est-à-dire sur un total de 24 configurations retenues.

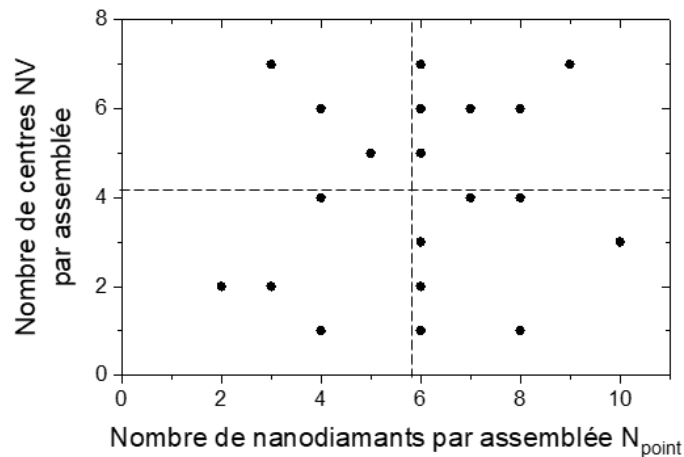


Figure IV.25 : Nombre de centres NV mesurés sur les assemblées en fonction du nombre de nanodiamants qu'elles contiennent. Les lignes en pointillés indiquent le nombre moyen de centres NV et de nanodiamants.

Le nombre de centres NV par assemblée est en moyenne de 4 environ sur ces assemblées/dimères, et la distribution de ces valeurs est donnée sur la Figure IV.25. L'incertitude sur les mesures n'est pas représentée pour ne pas alourdir le graphique. Elle est de $\pm 1-2$ pour le nombre de nanodiamants par assemblée, et de $\pm 1-3$ pour le nombre de centres NV par assemblée (l'incertitude augmentant avec le nombre d'émetteurs).

Certaines de ces configurations correspondent des assemblées de seulement un ou deux nanodiamants. Des exemples d'assemblées pour lesquelles $0 < g^2(\tau) \leq 0,5$ sont donnés sur la Figure IV.24(f-i). **Malgré la variabilité du nombre d'émetteurs par nanodiamant, nous avons pu obtenir avec succès des assemblées contenant un centre NV unique dans le *gap* des dimères.**

¹² Il est difficile d'attribuer la dégradation de certains dimères à la fabrication EBL, à une étape de nettoyage intermédiaire ou à la nanoxéographie-AFM. Les dimères n'ont pas été caractérisés en totalité par topographie-AFM avant de procéder à l'assemblage. Une partie cependant des dimères apparaissaient abîmés sur les images en champ sombre antérieures à l'assemblage.

IV.4.1.3 Augmentation de l'intensité de luminescence des assemblées

Pour commenter plus en détail les variations d'intensité de luminescence observées sur la Figure IV.24(a) selon les dimensions des dimères, nous avons relevé l'intensité maximale de luminescence (enregistrée en régime continu) sur chaque assemblée/dimère. L'évolution de l'intensité moyenne selon le *gap* des dimères est tracée sur la Figure IV.26. On constate qu'elle est systématiquement plus faible pour les dimères les plus petits avec $W = 80$ nm et $L = 130$ nm (et se rapproche notamment du signal des nanodiamants non couplés à des dimères, cf. Figure IV.23(a)), et maximale pour les dimères de dimensions intermédiaires ($W = 80$ nm, $L = 280$ nm). En prenant les plus petits dimères comme référence, on voit que **le signal est globalement exalté par les dimères les plus grands** (à $L = 280$ nm) d'un facteur 2 à 11. Ce phénomène pourrait s'expliquer de deux manières et traduire les relations de dépendance de l'intensité de luminescence des assemblées avec (i) l'intensité du champ local à la longueur d'onde du laser, ou (ii) le taux de désexcitation des émetteurs (modifié en présence des dimères).

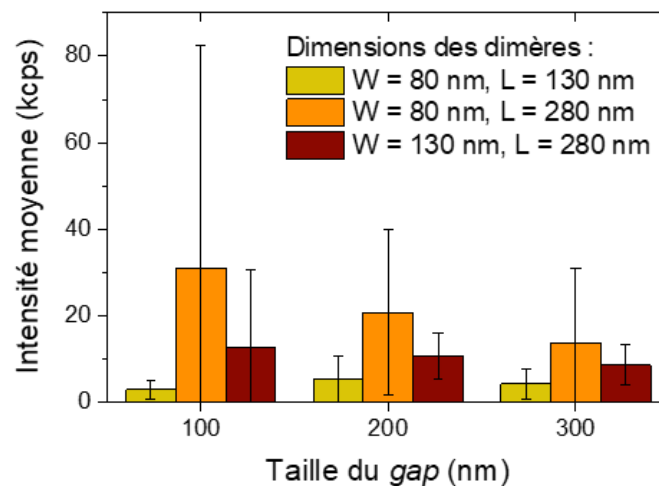


Figure IV.26 : Evolution de l'intensité de luminescence moyenne sous excitation continue mesurée sur des assemblées en fonction du *gap* des dimères, pour l'ensemble des dimensions des dimères.

D'après les spectres de diffusion expérimentaux et théoriques, tous les dimères sont résonants à $\lambda_L = 520$ nm (cf. §IV.2.3.2). Si le champ local au niveau des dimères est exalté à la longueur d'onde du laser, on peut supposer que l'intensité de luminescence des assemblées serait liée à l'intensité du faisceau pompe, $I_{PL} \propto |E_{exc}|^2$ (hors régime de saturation de la transition du centre NV, cf. Figure IV.23) [35]. Les cartographies de la Figure IV.27 montrent l'exaltation du champ dans le plan xy , calculé à une hauteur constante 15 nm au-dessus de dimères avec un *gap* de 100 nm et illuminés par une onde plane polarisée selon l'axe des dimères, à la longueur d'onde $\lambda_L = 520$ nm. D'après ces cartographies, l'exaltation du champ total la plus importante survient pour le dimère le plus petit. Or d'après les mesures expérimentales de la Figure IV.26, les petits dimères ne luminescent pas plus que les grands. Ceci, en parallèle de la très faible densité d'excitation utilisée pour les mesures, laisse penser

que l'augmentation de l'intensité du faisceau pompe n'est pas le canal principal expliquant l'augmentation de la luminescence des assemblées.

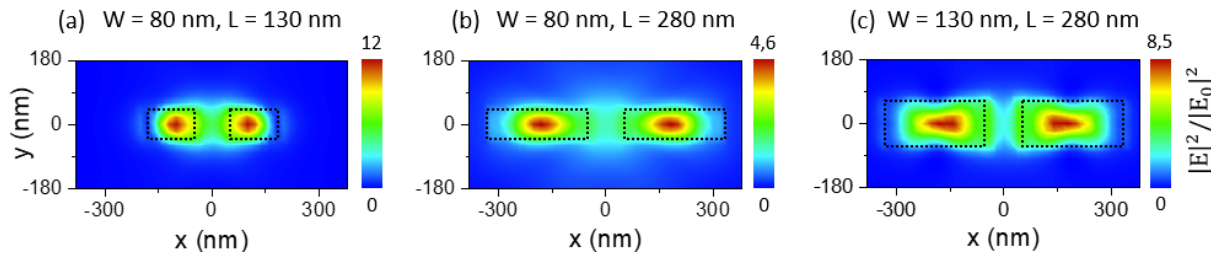


Figure IV.27 : Distribution du champ électrique dans le plan xy , 15 nm au-dessus de dimères avec un gap de 100 nm pour une polarisation parallèle au dimère, à la longueur d'onde du laser $\lambda_L = 520$ nm. Le contour des dimères est représenté par un trait pointillé noir.

La seconde hypothèse avancée pour expliquer ces observations serait que les variations d'intensité de luminescence des assemblées soient corrélées à l'augmentation du taux de désexcitation des émetteurs. Ce point est discuté dans la section suivante.

IV.4.2 Modification de l'émission spontanée des centres NV

Après comparaison des spectres d'émission, du nombre d'émetteurs et de la position des assemblées sur chaque dimère, nous avons sélectionné un nombre restreint de structures pour lesquelles étudier le couplage entre centres NV et dimères (en retenant les assemblées avec peu de centres NV et un bon alignement dans le gap).

Comme expliqué dans les Chapitres I et II, la comparaison des mesures de temps de vie des centres NV en l'absence de nano-antennes optiques et en présence de celles-ci permet de déduire la modification du taux de désexcitation ($\Gamma_{\text{tot}} \approx \Gamma_{\text{rad}}$ pour le silicium [20]) des émetteurs selon leur environnement. Nous avons procédé à ces mesures pour déterminer si l'assemblage de nanodiamants dans le gap des dimères a conduit à augmenter le taux d'émission des centres NV (effet Purcell), qui serait corrélé à l'augmentation de l'intensité de luminescence estimée expérimentalement sur la Figure IV.26.

IV.4.2.1 Méthodologie pour l'analyse des mesures de temps de vie

La contribution du système expérimental de comptage de photons uniques corrélé en temps (TCSPC) aux courbes de déclin de luminescence des centres NV est quantifiée par l'IRF (fonction de réponse de l'instrument). L'IRF détermine la résolution des temps de luminescence qui peuvent être mesurés avec le dispositif en question. Elle a été mesurée à la longueur d'onde du laser $\lambda_L = 520$ nm en plaçant une lame de verre à la place de l'échantillon. Comme illustré sur la Figure IV.28(a), elle est correctement modélisée par une fonction décroissante mono-exponentielle de la forme :

$$I_{\text{IRF}}(t) = I_0 e^{-t/\tau_{\text{IRF}}} + C \quad (\text{IV.3})$$

Avec I_0 et C des coefficients positifs et $\tau_{\text{IRF}} = 0,48$ ns. La largeur à mi-hauteur de l'IRF est estimée à 1,14 ns, ce qui signifie que des durées de vie jusqu'à dix fois plus petites (≈ 114 ps) peuvent être mesurées dans ces conditions expérimentales [36].

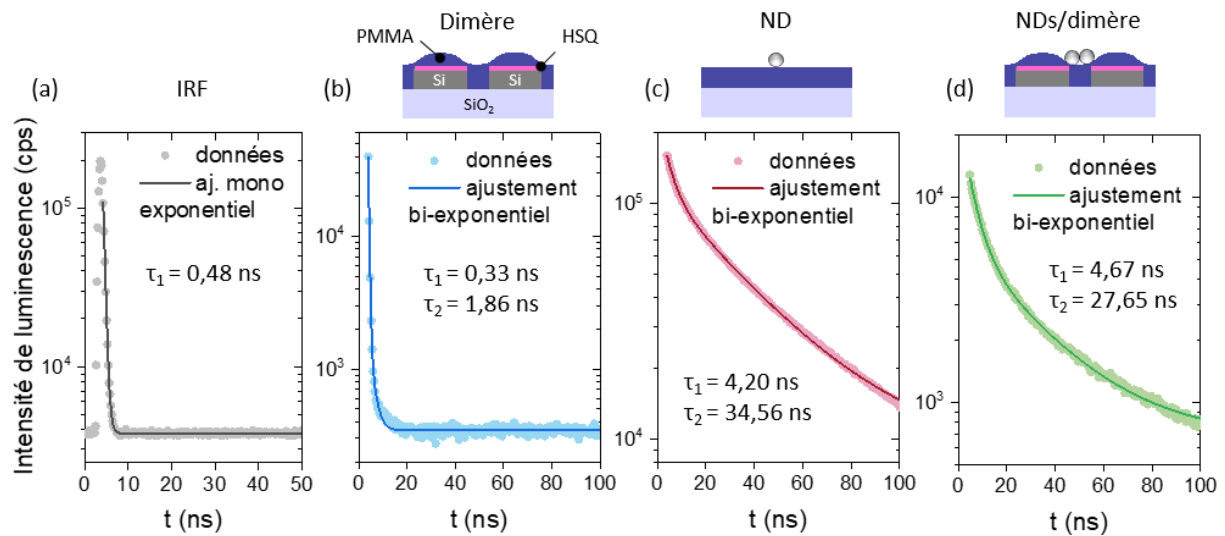


Figure IV.28 : (a) IRF (gris) et mesures de déclin de luminescence (b) d'un dimère recouvert de PMMA mais sans assemblée (bleu), (c) d'un nanodiamant de référence sur PMMA (rose), et (d) d'une assemblée de nanodiamants sur un dimère recouvert de PMMA (vert). Les mesures expérimentales sont représentées par des ronds. Les traits représentent un ajustement par une fonction décroissante mono-exponentielle ou bi-exponentielle.

Des exemples typiques de courbes de déclin de luminescence enregistrées sur un dimère sans assemblée, sur un nanodiamant isolé et sur une assemblée de nanodiamants dans le *gap* d'un dimère sont tracés sur la Figure IV.28(b-d). Toutes les mesures de la Figure IV.28 ont été effectuées sous excitation impulsionnelle à basse puissance à la longueur d'onde $\lambda_L = 520$ nm et à une fréquence de 10 MHz, soit une période de 100 ns. Les signaux mesurés sur l'échantillon correspondent à la convolution de l'IRF et du déclin de luminescence « réel ». Les trois courbes expérimentales mentionnées dans ce paragraphe sont très bien ajustées par une fonction décroissante bi-exponentielle :

$$I(t) = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2} + C \quad (\text{IV.4})$$

dont les valeurs des temps caractéristiques issues de ces ajustements sont rassemblées dans le Tableau IV.2 :

	Dimère	Nanodiamant	Nanodiamants/dimère
τ_1 (ns)	$0,33 \pm 0,001$	$4,20 \pm 0,07$	$4,67 \pm 0,09$
τ_2 (ns)	$1,86 \pm 0,07$	$37,56 \pm 0,31$	$27,65 \pm 0,68$

Tableau IV.2 : Temps de vie τ_1 et τ_2 extraits des courbes de déclin de luminescence d'après les ajustements avec une fonction décroissante bi-exponentielle.

Les temps caractéristiques d'un dimère seul sont inférieurs à 2 ns, tout comme τ_{IRF} . Comme nous l'avons vu au Chapitre II, pour des nanodiamants, le temps de vie court attribué à des effets de surface (τ_1) est de l'ordre de quelques nanosecondes, et le temps de vie long

attribué aux centres NV (τ_2) est de l'ordre de plusieurs dizaines de nanosecondes [37], [38]. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de déconvoluer les courbes de déclin de luminescence des nanodiamants et des assemblées de nanodiamants sur les dimères de la réponse du système et des dimères seuls.

Dans la suite de ce chapitre nous nous intéressons à la composante τ_2 exclusivement. La modification du taux de désexcitation radiatif des émetteurs Γ_e/Γ_0 est calculée comme étant le rapport des temps $\tau_{2,ND}/\tau_{2,NDs/dimère}$. La valeur de $\tau_{2,ND}$ servant de référence est extraite des ajustements par une fonction bi-exponentielle de cinq mesures expérimentales réalisées sur des nanodiamants déposés aléatoirement à la surface du PMMA, loin des dimères et des assemblées. Ainsi en moyenne, $\tau_{2,ND} = 39,7 \pm 4$ ns. Ce temps de vie est plus long que les valeurs reportées d'ordinaire dans la littérature pour les centres NV contenus dans des nanodiamants (typiquement inférieures à 30 ns) [37]–[39], et dans le Chapitre II. Cette différence peut en partie être attribuée à i) la modification de l'indice de réfraction effectif de l'environnement due à la présence de PMMA sur le substrat, ainsi qu'à ii) la structure multi-couche du substrat. La dispersion de ≈ 4 ns sur les valeurs de $\tau_{2,ND}$ est probablement due à la position variable des centres NV dans les nanodiamants et à leur proximité avec l'interface entre les nanodiamants et le substrat ou l'air. L'orientation des dipôles de transition associés aux centres NV peut également jouer un rôle [39].

Pour simplifier la notation, dans la suite du chapitre nous désignerons par « $\tau_{2,ref}/\tau_2$ » le rapport « $\tau_{2,ND}/\tau_{2,NDs/dimères}$ » correspondant au facteur de Purcell (Γ_e/Γ_0) mesuré expérimentalement.

IV.4.2.2 Mesures de durée de vie de l'état excité sur l'ensemble du spectre d'émission

La Figure IV.29 montre l'évolution de $\tau_{2,ref}/\tau_2$ avec les dimensions des dimères. Les barres d'erreur reflètent la dispersion (l'écart-type) des résultats sur plusieurs mesures. L'absence de barres d'erreur signifie qu'une seule assemblée a été sondée sur le dimère avec ces dimensions. Nous n'avons pas de résultats sur les dimères de dimensions $W = 80$ nm, $L = 130$ nm et $G = 200$ nm puisque aucune assemblée ne remplissait les critères de sélection énoncés plus haut (cf. §IV.4.1.2).

Les valeurs de $\tau_{2,ref}/\tau_2$ sont comprises globalement entre $\approx 0,8$ et $3,5$. Elles varient entre $0,9$ et $1,8$ en moyenne. **On observe une accélération de l'émission des centres NV pour six des huit dimensions étudiées.** Deux tendances générales (en accord avec les résultats de la Figure IV.26) se dégagent de ces résultats : $\tau_{2,ref}/\tau_2$ dépend d'une part de la taille du *gap*, et d'autre part des dimensions des dimères.

Premièrement, **le facteur de Purcell ($\tau_{2,ref}/\tau_2$ ou Γ_e/Γ_0) au centre des dimères diminue lorsque l'espacement entre les deux bras augmente.** En effet, la LDOS au centre des dimères dépend fortement de la taille du *gap* [40]. Si celui-ci est trop grand devant les dimensions du

dimère, les blocs de silicium apparaissent comme deux nano-structures distinctes. Les points chauds se situent alors de part et d'autres des deux blocs de silicium mais pas au centre du dimère.

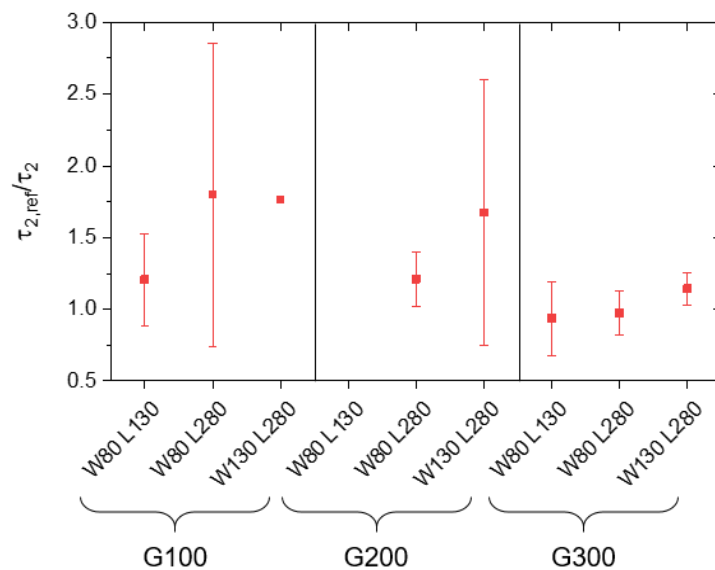


Figure IV.29 : Evolution de $\tau_{2,ref}/\tau_2$ (intégré sur tout le spectre d'émission) selon les dimensions des dimères.

Cette situation est illustrée sur la Figure IV.30 montrant deux exemples de cartographies du taux de désexcitation normalisé Γ_e/Γ_0 au niveau de dimères de dimensions $W = 80$ nm, $L = 130$ nm avec un *gap* de (a) 100 nm ou (b) 300 nm. Les valeurs de Γ_e/Γ_0 ont été calculées en considérant une moyenne de trois dipôles orthogonaux émettant à $\lambda_0 = 700$ nm, balayés dans le plan xy à une hauteur $z_0 = 105$ nm du substrat (15 nm au-dessus des dimères), avec une épaisseur de PMMA constante de 90 nm et d'indice de réfraction $n_{PMMA} = 1,49$ [41]. Les contours des dimères sont représentés en traits pointillés blancs. Pour cette largeur et longueur de dimère ($W = 80$ nm, $L = 130$ nm), le facteur de Purcell est maximal au bord des bras. Mais surtout, on observe une augmentation du taux de désexcitation des émetteurs au centre exact du dimère (symbolisé par une croix blanche) lorsque $G = 100$ nm ($\Gamma_e/\Gamma_0 = 1,47$) tandis que $\Gamma_e/\Gamma_0 = 1,01$ dans le *gap* de celui avec $G = 300$ nm. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (Figure IV.29).

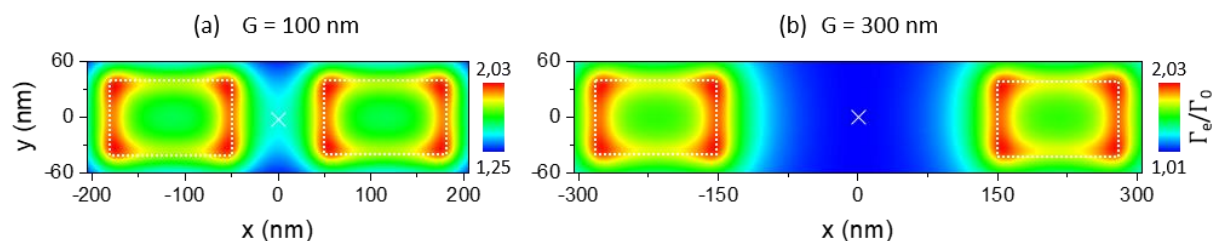


Figure IV.30 : Cartographies du taux de désexcitation moyen d'un émetteur scanné 15 nm au-dessus d'une épaisseur de PMMA constante de 90 nm, au niveau de dimères de dimensions $W = 80$ nm, $L = 130$ nm, et (a) $G = 100$ nm ou (b) $G = 300$ nm. Les cartographies sont moyennées sur les trois orientations du dipôle.

Ces cartographies mettent également en évidence que **le facteur de Purcell** (Γ_e/Γ_0 et par conséquent $\tau_{2,ref}/\tau_2$) **dépend de la position de l'émetteur au sein même du *gap***. Dans l'exemple à $G = 100$ nm, Γ_e/Γ_0 varie entre 1,47 et 1,93 dans le *gap* le long de x ($-G/2 < x < G/2$ et $y = 0$ nm) et entre 1,39 et 1,47 le long de y ($x = 0$ nm et $-W/2 < y < W/2$).

La Figure IV.29 suggère également que **$\tau_{2,ref}/\tau_2$ augmente (pour un *gap* fixé) avec les dimensions latérales W et L des dimères**. Nous avons vu précédemment que la section efficace de diffusion est d'autant plus élevée entre $\lambda = 600$ et 800 nm que les dimères sont grands. On pourrait anticiper sur cette gamme spectrale une augmentation du taux de désexcitation liée au couplage entre les dipôles et les résonances. Mais surtout, la dépendance de $\tau_{2,ref}/\tau_2$ avec les dimensions des dimères est cohérente avec l'augmentation de l'intensité de luminescence des assemblées commentée précédemment (section §IV.4.1.3, Figure IV.26). Le taux de désexcitation normalisé est plus élevé lorsque les dimères sont de grandes dimensions ($W = 80$ ou 130 nm et $L = 280$ nm), justifiant ainsi que la luminescence soit plus importante sur les assemblées qui leur sont associées.

IV.4.2.3 Paramètres expérimentaux influençant le facteur de Purcell

Les paragraphes suivants discutent des paramètres susceptibles d'expliquer les écarts-types parfois élevés sur les valeurs expérimentales du facteur de Purcell montrées sur la Figure IV.29 (et par extension, de l'intensité de luminescence sur la Figure IV.26). Une forte dispersion des résultats reflète probablement la variabilité de position des émetteurs dans le *gap* des dimères (déjà discutée précédemment), et provient vraisemblablement aussi de l'orientation et de la hauteur variables des dipôles. D'autre part, la durée de vie des centres NV est également dépendante des variations individuelles des nanodiamants (taille du nanodiamant, proximité du dipôle avec le substrat, environnement...).

IV.4.2.3.A Influence de l'orientation des dipôles

Le nombre de centres NV par assemblée est compris entre 4 et 10 sur les exemples de la Figure IV.29 (sauf pour un cas). Pour pouvoir comparer les différentes structures entre elles, nous nous sommes basés sur ce constat pour considérer, tout comme dans le Chapitre II, que le signal émis par les centres NV est moyenné sur l'orientation des différents émetteurs. Or **les valeurs de Γ_e/Γ_0 dépendent fortement de l'orientation du dipôle électrique**, comme on peut le voir sur la Figure IV.31(a). Le graphique indique les valeurs de Γ_e/Γ_0 dans le *gap* de dimères espacés de 100 nm, en fonction de l'orientation d'un dipôle électrique situé 5 nm au-dessus d'une épaisseur de PMMA constante de 90 nm, à la longueur d'onde $\lambda_0 = 700$ nm. Selon les dimensions des dimères, le taux de désexcitation Γ_e/Γ_0 est multiplié par un facteur 3 au minimum entre un dipôle orienté selon y et un dipôle selon x . Notons que la plage des valeurs théoriques du facteur de Purcell (comprises entre $0,7$ et $2,9$) est ici de nouveau en bon accord avec celles relevées expérimentalement.

L'orientation des dipôles de transition associés aux centres NV est donc déterminante puisqu'un émetteur avec une orientation particulière verra son émission de photons accélérée ou bien inversement inhibée en présence des dimères. Si notre approximation des assemblées de centres NV comme une somme incohérente de dipôles orthogonaux est insuffisante, alors les mesures de $\tau_{2,ref}/\tau_2$ sur des dimères de mêmes dimensions peuvent varier selon l'orientation des centres NV dans les nanodiamants. Sachant que l'orientation des émetteurs n'est pas contrôlée lors de l'assemblage par nanoxérographie-AFM et que plusieurs nanodiamants (donc émetteurs) sont assemblés, il est difficile d'extraire cette information expérimentalement et numériquement.

Par ailleurs, la Figure IV.31(a) révèle que de manière surprenante, l'augmentation la plus importante du taux de désexcitation dans le *gap* des dimères survient dans le cas du dimère le plus petit ($W = 80$ nm, $L = 130$ nm et $G = 100$ nm) lorsqu'on considère un dipôle orienté selon x ou bien une moyenne de trois dipôles orientés dans les trois directions de l'espace, alors même que les spectres de diffusion indiquent qu'il est non résonant à 700 nm (cf. section §IV.2.3.2). Il s'agit d'un cas particulier, dû à l'emplacement spécifique et ponctuel (le centre exact des dimères) où nous avons relevé les valeurs de Γ_e/Γ_0 pour chaque orientation de dipôle et dimension de dimères à $G = 100$ nm. Nous avons en effet constaté que c'est bien pour les structures les plus grandes que le facteur de Purcell *maximal* (qui peut ne pas être au centre du *gap*) est le plus important.

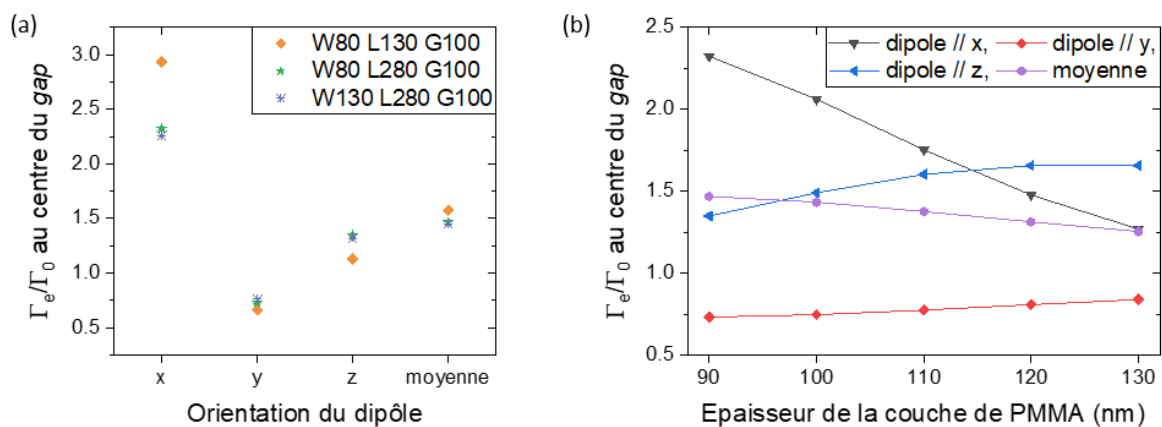


Figure IV.31 : Evolutions théoriques de Γ_e/Γ_0 dans le *gap* des dimères, calculées pour un dipôle électrique situé 5 nm au-dessus du PMMA, à $\lambda_0 = 700$ nm. (a) Dépendance de Γ_e/Γ_0 avec l'orientation du dipôle, pour les trois dimères avec un *gap* de 100 nm et une épaisseur de PMMA constante de 90 nm. (b) Dépendance de Γ_e/Γ_0 au centre d'un dimère de dimensions $W = 80$ nm, $L = 280$ nm et $G = 100$ nm avec l'épaisseur de la couche de PMMA, pour différentes orientations du dipôle électrique.

IV.4.2.3.B Influence de la hauteur des dipôles

La hauteur des centres NV par rapport au substrat, déterminée par la taille des nanodiamants et l'épaisseur de la couche de PMMA (cf. Figure IV.13(b)), est également à prendre en compte. Comme nous l'avons montré dans la section §IV.3.3.2, le PMMA ne recouvre pas la surface du substrat de manière homogène à cause des structures, et forme un creux au centre du dimère par rapport aux bords de celui-ci. Selon la position des émetteurs

dans le *gap* d'un même dimère, l'épaisseur de PMMA peut varier jusqu'à 40-50 nm (cf. Figure IV.14(c)). Mais aussi, selon les dimensions des dimères, la hauteur de PMMA au centre exact du dimère est comprise entre 90 et 130 nm (cf. Figure IV.14(d)).

La Figure IV.31(b) montre l'évolution de Γ_e/Γ_0 dans le *gap* d'un dimère de dimensions $W = 80$ nm, $L = 280$ nm et $G = 100$ nm pour des dipôles situés 5 nm au-dessus d'une épaisseur variable de PMMA et émettant à la longueur d'onde $\lambda_0 = 700$ nm. Le taux de désexcitation radiatif normalisé des émetteurs varie dès quelques dizaines de nanomètres. Cette dépendance de Γ_e/Γ_0 avec l'épaisseur de PMMA (et donc la distance entre le dipôle et les structures) est beaucoup plus marquée pour un dipôle orienté selon x que pour les autres orientations. Γ_e^x/Γ_0 diminue de 2,3 à 1,3 lorsque l'épaisseur de PMMA passe de 90 à 130 nm, tandis que $\Gamma_e^{\text{moyenne}}/\Gamma_0$ diminue sur cette même gamme d'épaisseurs de 1,5 à 1,3. Là encore, les simulations ($0,7 < \Gamma_e/\Gamma_0 < 2,3$) sont cohérentes avec les mesures.

L'épaisseur de PMMA peut donc contribuer à expliquer les variations des valeurs de $\tau_{2,ref}/\tau_2$ sur des dimères similaires. Elle devrait idéalement être adaptée dans chaque calcul de Γ_e/Γ_0 en fonction de la position des nanodiamants et des dimensions des dimères pour comparer les valeurs expérimentales et théoriques du facteur de Purcell.

Pour résumer, plusieurs paramètres expérimentaux jouent un rôle dans la photodynamique d'émission des centres NV contenus dans les assemblées de nanodiamants. Un bon accord est observé entre les valeurs du facteur de Purcell théoriques et expérimentales. Les simulations permettent d'avoir une meilleure compréhension du système, même si certains paramètres peuvent être inconnus ou non-contrôlables. Les assemblées sont composées de plusieurs nanodiamants espacés régulièrement dans le *gap* des dimères. Les nanodiamants ne sont pas tous luminescents et contiennent un nombre variable d'émetteurs, dont l'orientation par rapport au dimère n'est pas connue. De plus, l'épaisseur de PMMA varie entre le centre exact du *gap* et les bords du dimère. **Ces nombreux paramètres expliquent que les écart-types soient parfois élevés sur nos mesures, et montrent qu'il est possible de mesurer un facteur de Purcell de 3 environ pour des nanostructures de silicium très simples et non optimisées** (du même ordre de grandeur que les valeurs données dans l'état de l'art du Chapitre I). Ils indiquent également que pour comparer quantitativement ces résultats expérimentaux aux valeurs théoriques exactes de Γ_e/Γ_0 il serait nécessaire de modéliser précisément les centres NV contenus dans les assemblées de nanodiamants (position, orientation, hauteur, nombre d'émetteurs...) et les variations de hauteur du PMMA.

IV.5 Perspectives

Deux axes principaux pourront être développés à court et moyen terme dans la continuité de ces travaux de thèse.

IV.5.1 Changement des émetteurs

Compte-tenu de la statistique d'émission des nanodiamants colloïdaux commerciaux utilisés dans cette thèse, deux stratégies peuvent être mises en œuvre pour assembler statistiquement un unique centre NV : (i) assembler un nombre cible (> 1) de nanodiamants de manière à ce que les assemblées contiennent en moyenne un ou quelques émetteurs, ou (ii) assembler 1 nanodiamant, avec la possibilité que de nombreuses assemblées ne luminescent pas¹³. Nous avons opté pour la première stratégie pour réaliser les assemblées présentées dans ce chapitre. La Figure IV.32(a) indique la gamme de tension d'injection des points U_{point} qui devrait être utilisée pour assembler en moyenne environ 1 nanodiamant au centre d'un dimère, au vu de nos résultats.

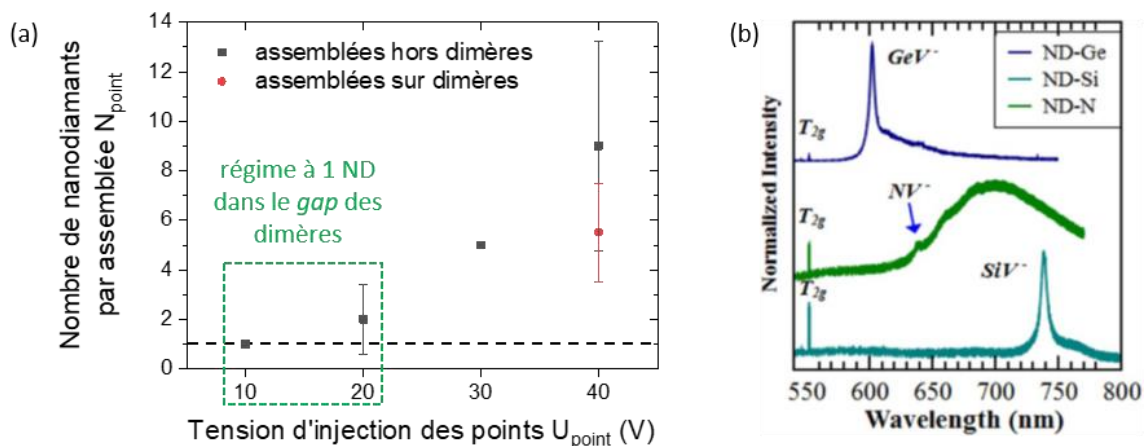


Figure IV.32 : (a) Evolution du nombre de nanodiamants par assemblée en fonction de la tension d'injection des points de charges. Les carrés gris correspondent aux données des assemblées sur substrat SOI après EBL mais hors dimères (reprises de la Figure IV.20), et le rond rouge aux assemblées dans le *gap* des dimères sur un substrat nano-structuré (d'après les résultats de la section §IV.3.5, soit sur l'échantillon étudié dans toute la partie §IV.4). Le trait noir pointillé horizontal permet de repérer les configurations correspondant à des assemblées composées d'un nanodiamant unique. Le contour vert pointillé englobe les configurations – soit les tensions U_{point} – potentielles permettant d'assembler un nanodiamant unique au centre de dimères. (b) Spectres d'émission des centres GeV^- (en haut, en bleu foncé), NV^- (au milieu, en vert) et SiV^- (en bas, en bleu clair) dans des nanodiamants, à température ambiante [42].

Toutefois, dans chacune de ces deux situations, l'incertitude sur le nombre d'émetteurs contenus dans les nanodiamants affecte la reproductibilité des assemblages. Une autre piste évidente à envisager pour les expériences futures serait donc d'utiliser une autre solution colloïdale de nanodiamants que celle utilisée durant toute cette thèse. Cela permettrait d'assembler des centres NV de manière déterministe, avec un émetteur par nanodiamant, ou avec moins d'incertitude sur le nombre d'émetteurs par nanodiamant. Il serait également

¹³ Un avantage de cette stratégie est de pouvoir identifier facilement la position du nanodiamant luminescent par rapport à l'antenne, et donc de réduire l'incertitude sur la position de l'émetteur. Cela pourrait faciliter la comparaison des valeurs expérimentales de $\tau_{2,ref}/\tau_2$ aux valeurs de Γ_e/Γ_0 prédites numériquement.

intéressant de travailler avec des objets plus petits pouvant être positionnés dans un petit espace entre deux nano-structures de silicium voisines.

Alternativement, **des expériences de couplage similaires pourraient être menées avec un autre type d'émetteurs de photons uniques** que les centres NV. Nous avons vu en effet dans le Chapitre I que les boîtes quantiques ou d'autres centres colorés dans les nanodiamants (comme les centres SiV ou GeV) sont des candidats intéressants, du fait notamment de leur spectre d'émission moins large que celui des centres NV à température ambiante (voir Figure IV.32(b)) [42].

IV.5.2 Optimisation des nano-antennes de silicium

Maintenant que nous disposons des outils et connaissances nécessaires pour coupler des nanodiamants colloïdaux avec des nano-antennes silicium par nanoxérographie-AFM, nous pouvons également envisager d'optimiser la géométrie de ces dernières (qui, pour rappel, a été choisie très simple pour réaliser notre preuve de concept) dans le but de maximiser un effet optique particulier.

Nous avons vu au début de ce chapitre que pour choisir les nano-dimères avec lesquels nous avons travaillé, nous avons adopté la démarche suivante : choisir une géométrie d'antenne simple (dimère), et déjà étudiée par ailleurs au sein du groupe NeO [23], [43], faire varier ses dimensions (largeur, longueur, *gap*), simuler sa réponse optique, puis retenir ou rejeter cette configuration en fonction du résultat. Cette stratégie itérative est à la fois limitée par le choix de la géométrie initiale (basé sur des concepts de symétrie et sur l'état de l'art, avec des géométries relativement intuitives) et à la fois peu pratique (temps de calcul élevé, nombre important de combinaisons de dimensions possibles à simuler et analyser...). Nous avons donc décidé d'opter pour une autre approche, dite de résolution du problème inverse, pour optimiser les prochaines nano-antennes. Cette approche consiste à définir au préalable la propriété optique souhaitée, et à laisser évoluer numériquement les caractéristiques d'une nano-antenne (dimensions, position, orientation...) afin de maximiser cette propriété. **Pour cela, nous avons entrepris de recourir à un algorithme d'optimisation évolutionniste (EO) couplé aux simulations GDM déjà décrites.** Un module d'EO est intégré à l'outil pyGDM développé et disponible dans l'équipe NeO au CEMES.

- Principe de l'algorithme d'optimisation évolutionniste pour concevoir une nano-antenne optique

Le principe de l'algorithme d'optimisation évolutionniste est représenté sur la Figure IV.33(a) [44], [45]. Pour une optimisation simple, une fonction objectif f_{obj} est définie par l'utilisateur et reflète, dans notre cas, les performances de l'antenne vis-à-vis d'une propriété optique à maximiser (section efficace de diffusion, directivité de l'émission dans un demi-espace [46], rapport entre l'intensité diffusée vers l'avant ou vers l'arrière dans chaque demi-espace [28] etc.). Une population de x individus est générée aléatoirement et forme la

première génération. Chaque individu est représenté par un ensemble de paramètres libres x_i (par exemple, les coordonnées dans le plan des blocs élémentaires servant à construire une nano-antenne) utilisés pour calculer la fonction objectif. Pendant la première étape de sélection, les individus avec la valeur maximale de la fonction objectif sont sélectionnés. Ils subissent ensuite une étape de reproduction durant laquelle les paramètres des individus sont croisés (échangés et mélangés avec les paramètres d'un autre individu) et/ou mutés (remplacés aléatoirement par une nouvelle valeur), comme illustré sur la Figure IV.33(b). La population composée de ces nouveaux individus constitue la génération suivante. Le cycle évaluation-sélection-reproduction est répété de nouveau. Un critère d'arrêt défini au préalable (basé sur le temps de calcul, sur le nombre de générations, ou sur le nombre de générations au bout duquel aucune amélioration des individus n'est observée) conditionne l'arrêt de l'algorithme une fois la convergence atteinte.

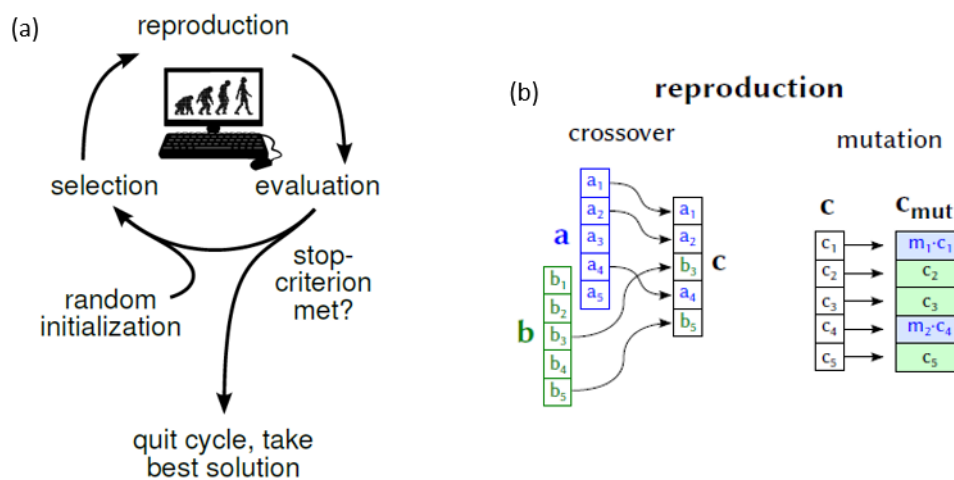


Figure IV.33 : (a) Etapes principales d'un algorithme d'optimisation évolutionniste [44]. (b) Illustration des étapes de croisement (« crossover ») ou de mutation appliquées aux individus sélectionnés [45].

- Résultats préliminaires

Romain Hernandez (post-doctorant LPCNO-CEMES) a utilisé cet algorithme et la GDM pour démarrer le travail d'optimisation des futures nano-antennes de silicium. Les premiers résultats ainsi obtenus sont présentés ci-après.

Dans une première étape, l'algorithme d'EO a servi à optimiser les dimensions d'un bloc rectangulaire de silicium de 90 nm de hauteur de manière à maximiser l'efficacité de diffusion de la structure Q_{diff} (définie comme le rapport de la section efficace de diffusion et de la section géométrique de la structure) sous illumination par une onde plane à 637 nm (la longueur d'onde de la ZPL des centres NV) polarisée linéairement selon x . Cette simulation a donné comme résultat une nano-structure orientée selon x , de dimensions $W_{opt} = 56$ nm et $L_{opt} = 309$ nm, avec $Q_{diff} \approx 7,2$.

Dans un second temps, l'algorithme d'EO a été utilisé pour concevoir une nano-antenne (composée de plusieurs de ces nano-structures unitaires optimisées) maximisant la directivité de la lumière diffusée dans un angle solide particulier. Cinq nano-structures de dimensions

W_{opt} , L_{opt} et $H = 90$ nm ont été placées sur une grille de $1 \mu\text{m}$ de côté, centrée sur un dipôle électrique orienté selon x (à une hauteur de 95 nm) émettant à 637 nm, les structures étant libres de se déplacer en x, y et de se recouvrir. L'indice de réfraction du substrat a été fixé à $n_1 = 1,45$ et celui de l'environnement des structures à $n_2 = 1,33^{14}$. La fonction objectif a été définie cette fois comme le ratio angulaire de diffusion tel que :

$$f_{obj} = \frac{\Omega_{direct}(\theta, \varphi)}{\Omega_{rest}} \quad (\text{IV.5})$$

Avec $\Omega_{direct}(\theta, \varphi)$ l'intensité diffusée par l'antenne et intégrée dans l'angle solide défini en coordonnées sphériques par les angles θ (colatitude) et φ (angle azimutal) avec $\theta = [\pi/6 ; 2\pi/6]$ et $\varphi = [-\pi/6 ; \pi/6]$, et Ω_{rest} l'intensité diffusée dans le reste de l'espace.

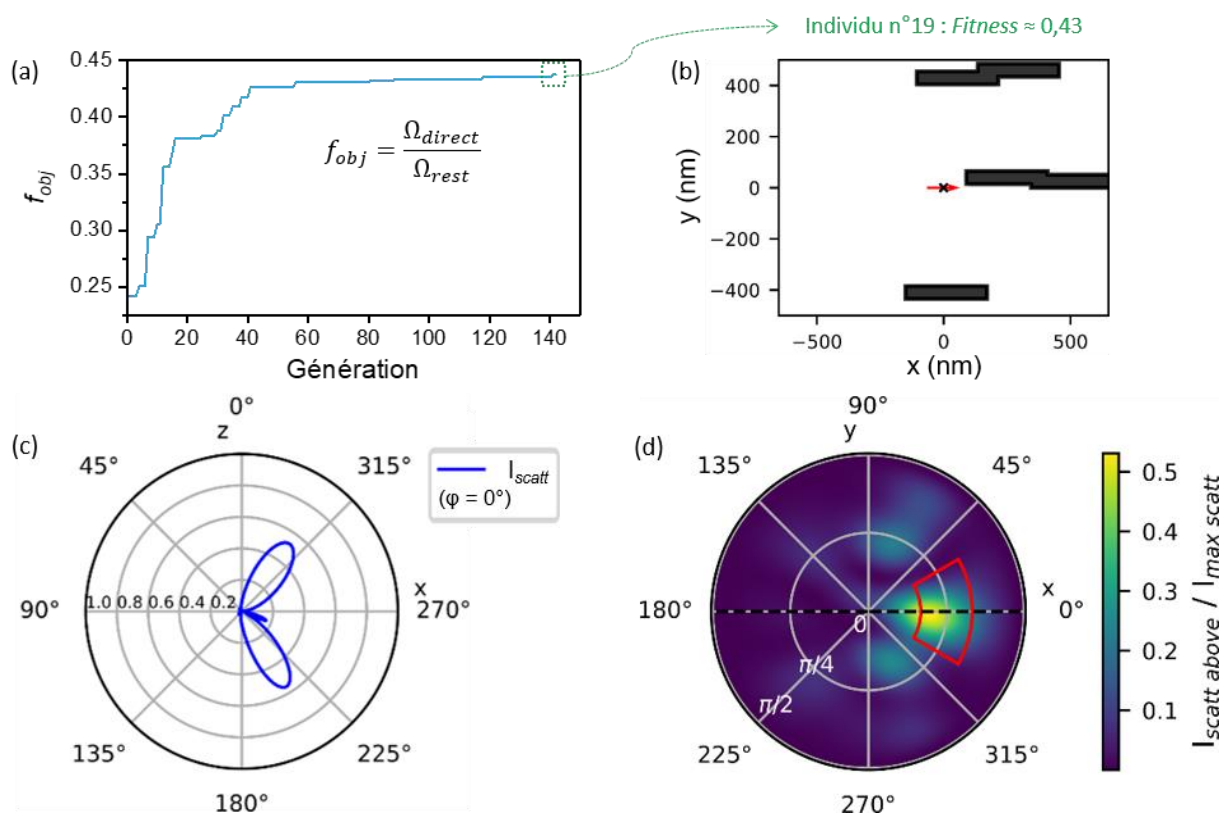


Figure IV.34 : Exemple d'optimisation pour le contrôle de la directivité d'un émetteur dipolaire électrique par une nano-antenne de silicium (simulations effectuées par Romain Hernandez). (a) Evolution de la fonction objectif avec le nombre de générations. (b-d) Résultats pour l'individu n°19 de la dernière génération. (b) Disposition des nano-structures optimisées (de dimensions W_{opt} , L_{opt} et $H = 90$ nm) par rapport à un émetteur centré sur une grille de $1 \mu\text{m}$ de côté et orienté selon x . (c) Diagramme de rayonnement de l'antenne dans les demi-espaces supérieur et inférieur. (d) Diagramme d'émission de l'antenne dans le demi-espace supérieur. Le contour de l'angle solide d'intérêt défini par les angles θ et φ est indiqué en trait continu rouge.

¹⁴ Indice effectif du milieu dû à la présence de PMMA, d'air, de gouttes d'eau...

L'évolution de la fonction objectif avec le nombre de générations, donnée sur la Figure IV.34(a), a convergé vers une valeur maximale de 0,43 environ. La Figure IV.34(b-d) montre les résultats associés au meilleur individu de la dernière génération. La Figure IV.34(b) représente la géométrie de la nano-antenne et la disposition des cinq nano-structures par rapport au dipôle émetteur. D'après le diagramme de rayonnement de la nano-antenne tracé sur la Figure IV.34(c), une partie importante de l'intensité lumineuse est diffusée dans le substrat (d'indice de réfraction supérieur) et donc perdue. Etant donné la géométrie de notre échantillon, il est difficile de contrer cet effet. Un travail sur l'épaisseur de la couche de silice entre la surface et le silicium massif du substrat permettrait éventuellement de réduire cet effet. On distingue un lobe principal dans l'hémisphère supérieur, et un lobe principal doublé d'un lobe secondaire dans l'hémisphère inférieur. Le diagramme d'émission dans l'hémisphère supérieur est présenté sur la Figure IV.34(d). Le contour rouge délimite l'angle solide choisi initialement pour diffuser préférentiellement la lumière. On constate que le maximum de l'intensité diffusée se situe dans cet angle solide, même si la lumière n'est pas diffusée intégralement dans cette zone.

Ces résultats donnent un aperçu des possibilités qu'offrent les algorithmes EO pour concevoir une nano-antenne de silicium optimisée. Nous avons montré ici un premier exemple à titre d'illustration, mais **un travail plus complet est en cours afin d'optimiser une nano-antenne maximisant deux effets optiques (double optimisation) : la directivité dans une direction spécifique, et l'intensité de la lumière diffusée dans cette direction**. Plusieurs géométries d'antenne devraient être arrêtées prochainement.

IV.6 Conclusion du Chapitre IV

Nous avons positionné des nanodiamants luminescents colloïdaux dans le champ proche optique de nano-structures silicium simples (non optimisées) en combinant une approche descendante (fabrication des dimères par EBL) à une approche ascendante (dépôt dirigé de nanodiamants par nanoxérographie-AFM). La preuve de concept porte ici davantage sur la possibilité d'assembler expérimentalement des nanodiamants dans le *gap* de dimères diélectriques à haut indice de réfraction (ici en silicium) que sur le fait de mesurer un facteur de Purcell important, l'espacement minimum entre les deux blocs ayant été choisi à 100 nm. Cette valeur est en effet plus élevée que la distance typique utilisée habituellement pour des dimères de silicium (de l'ordre de 5-30 nm).

Les premiers essais d'assemblages en reprenant le protocole établi au Chapitre III ont révélé des différences d'injection dues à la lithographie des échantillons et à la structure du substrat. La diminution de la quantité de charges injectées sur substrat SOI lithographié nous a conduit à augmenter l'épaisseur de PMMA de 25 nm à 90 nm (donc à éloigner les émetteurs des dimères et à diminuer le facteur de Purcell théorique dans le *gap*). Le motif de charges basé sur une double injection a été abandonné au profit d'un réseau de points positifs simples pour garantir la sélectivité des assemblées (et éviter le dépôt de nanodiamants sur les nano-structures).

Des assemblées de nanodiamants dans le *gap* des dimères ont été réalisées en injectant des points de charges avec un potentiel de surface moyen de ≈ 152 mV. L'assemblage complet (injection et développement) a duré 50 minutes, pour un total de 90 structures couplées à des nanodiamants sur une surface de $62 \times 15 \mu\text{m}^2$. Des nanodiamants ont été assemblés sur la totalité des dimères. Environ 6 NDs ont été assemblés sélectivement sur chaque point avec un bon alignement dans le *gap*, soit une moyenne de 4 centres NV par assemblée. Un centre NV unique a pu être déposé sur certains dimères. Nous avons donc démontré avec succès que la nanoxérographie-AFM est une technique d'assemblage viable pour contrôler le nombre moyen de nanodiamants/centres NV par assemblée et leur position à proximité de nano-structures, et ce jusqu'à la limite basse d'un émetteur unique.

Les mesures du déclin de luminescence des centres NV contenus dans les assemblées ont permis d'extraire le temps de vie de l'état excité. Celui-ci est de 40 ns environ (pour la composante longue) en l'absence de dimères, et varie entre 11 ns et 53 ns pour des assemblées sur des dimères de dimensions variables. En nous basant sur ces données, nous avons calculé un facteur de Purcell expérimental compris entre 0,8 et 3,5, du même ordre de grandeur que les valeurs théoriques calculées en considérant un dipôle électrique émettant à 700 nm. Ces résultats sont encourageants étant donné la géométrie simple des nano-antennes silicium utilisées ici et leurs dimensions.

Plusieurs facteurs expérimentaux et méthodologiques peuvent expliquer la variabilité des modifications du taux de désexcitation relevées. Les mesures d'augmentation du taux d'émission des centres NV permettent de valider la faisabilité d'un tel projet de couplage émetteur-antenne en positionnant de manière dirigée des émetteurs quantiques dans le champ proche de nano-structures diélectriques (compatibles avec la technologie CMOS) par nanoxérographie-AFM.

Pour finir, plusieurs pistes sont à explorer pour améliorer ce couplage émetteur-antenne. En premier lieu, il serait envisageable d'utiliser une autre solution colloïdale de nanodiamants pour réduire l'incertitude sur le nombre d'émetteurs assemblés. Alternativement, les centres NV pourraient être remplacés par un autre type d'émetteurs de photons uniques (boîtes quantiques, autres centres colorés dans les nanodiamants...) pour exploiter la versatilité de la nanoxérographie-AFM et explorer d'autres structures couplées émetteurs-antennes prometteuses. D'autre part, nous avons utilisé ici une géométrie d'antenne très simple pour adapter les paramètres expérimentaux à un échantillon nano-structuré et valider un protocole d'assemblage par nanoxérographie-AFM fonctionnel. Cet objectif ayant été atteint, la géométrie des nano-antennes sera optimisée dans le futur à l'aide de simulations basées sur la méthode de Green dyadique et couplées à un algorithme génétique évolutionniste afin d'observer des effets optiques plus importants et/ou complexes.

IV.7 Références du Chapitre IV

- [1] A. I. Kuznetsov *et al.*, Magnetic light. *Scientific Reports* **2** (2012).
- [2] U. Zywiets *et al.*, Electromagnetic Resonances of Silicon Nanoparticle Dimers in the Visible. *ACS Photonics* **2** 913-920 (2015).
- [3] Z.-J. Yang *et al.*, Dielectric nanoresonators for light manipulation. *Physics Reports* **701** 1-50 (2017).
- [4] R. M. Bakker *et al.*, Magnetic and Electric Hotspots with Silicon Nanodimers. *Nano Letters* **15** 2137-2142 (2015).
- [5] P. Albella *et al.*, Low-Loss Electric and Magnetic Field-Enhanced Spectroscopy with Subwavelength Silicon Dimers. *The Journal of Physical Chemistry C* **117** 13573-13584 (2013).
- [6] P. Anger, P. Bharadwaj, et L. Novotny, Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Physical Review Letters* **96** 113002 (2006).
- [7] S. Kühn *et al.*, Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna. *Physical Review Letters* **97** 017402 (2006).
- [8] J. Seelig *et al.*, Nanoparticle-Induced Fluorescence Lifetime Modification as Nanoscopic Ruler: Demonstration at the Single Molecule Level. *Nano Letters* **7** 685-689 (2007).
- [9] E. Cohen-Hoshen *et al.*, Exciton-Plasmon Interactions in Quantum Dot-Gold Nanoparticle Structures. *Nano Letters* **12** 4260-4264 (2012).
- [10] A. Kinkhabwala *et al.*, Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics* **3** 654-657 (2009).
- [11] G. P. Acuna *et al.*, Fluorescence Enhancement at Docking Sites of DNA-Directed Self-Assembled Nanoantennas. *Science* **338** 506-510 (2012).
- [12] M. Ringler *et al.*, Shaping Emission Spectra of Fluorescent Molecules with Single Plasmonic Nanoresonators. *Physical Review Letters* **100** 203002 (2008).
- [13] M. P. Busson *et al.*, Accelerated single photon emission from dye molecule-driven nanoantennas assembled on DNA. *Nature Communications* **3** 962 (2012).
- [14] O. L. Muskens *et al.*, Strong Enhancement of the Radiative Decay Rate of Emitters by Single Plasmonic Nanoantennas. *Nano Letters* **7** 2871-2875 (2007).
- [15] A. Bek *et al.*, Fluorescence Enhancement in Hot Spots of AFM-Designed Gold Nanoparticle Sandwiches. *Nano Letters* **8** 485-490 (2008).
- [16] A. Mohammadi, V. Sandoghdar, et M. Agio, Gold nanorods and nanospheroids for enhancing spontaneous emission. *New Journal of Physics* **10** 105015 (2008).
- [17] D. Bouchet *et al.*, Enhancement and Inhibition of Spontaneous Photon Emission by Resonant Silicon Nanoantennas. *Physical Review Applied* **6** 064016 (2016).
- [18] H. Sugimoto et M. Fujii, Colloidal Dispersion of Subquarter Micrometer Silicon Spheres for Low-Loss Antenna in Visible Regime. *Advanced Optical Materials* **5** 1700332 (2017).
- [19] A. Krasnok *et al.*, Demonstration of the enhanced Purcell factor in all-dielectric structures. *Applied Physics Letters* **108** 211105 (2016).
- [20] M. Caldarola *et al.*, Non-plasmonic nanoantennas for surface enhanced spectroscopies with ultra-low heat conversion. *Nature Communications* **6** 1-8 (2015).
- [21] R. Regmi *et al.*, All-Dielectric Silicon Nanogap Antennas To Enhance the Fluorescence of Single Molecules. *Nano Letters* **16** 5143-5151 (2016).
- [22] J. Cambiasso *et al.*, Surface-Enhanced Spectroscopies of a Molecular Monolayer in an All-Dielectric Nanoantenna. *ACS Photonics* **5** 1546-1557 (2018).

- [23] P. R. Wiecha *et al.*, Enhancement of electric and magnetic dipole transition of rare-earth-doped thin films tailored by high-index dielectric nanostructures. *Applied Optics* **58** 1682 (2019).
- [24] J. Cambiasso *et al.*, Bridging the gap between dielectric nanophotonics and the visible regime with effectively lowless GaP antennas. *Nano Letters* **17** 1219-1225 (2017).
- [25] L. Sortino *et al.*, Enhanced light-matter interaction in an atomically thin semiconductor coupled with dielectric nano-antennas. *Nature Communications* **10** 5119 (2019).
- [26] P. R. Wiecha *et al.*, Fano-resonances in High Index Dielectric Nanowires for Directional Scattering. *Fano Resonances in Optics and Microwaves* **219**, E. Kamenetskii, A. Sadreev, et A. Miroschnichenko, Éd. Cham: Springer International Publishing (2018) 283-309.
- [27] J. Yan *et al.*, Directional Fano Resonance in a Silicon Nanosphere Dimer. *ACS Nano* **9** 2968-2980 (2015).
- [28] P. R. Wiecha *et al.*, Strongly Directional Scattering from Dielectric Nanowires. *ACS Photonics* **4** 2036-2046 (2017).
- [29] A. E. Miroschnichenko et Y. S. Kivshar, Fano Resonances in All-Dielectric Oligomers. *Nano Letters* **12** 6459-6463 (2012).
- [30] E. Palleau, Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2011).
- [31] L. Teulon, Nouvelles approches pour l'assemblage électrostatique de particules colloïdales par nanoxérographie: du procédé aux applications. Thèse de doctorat (Toulouse, INSA) (2018).
- [32] S. Roy *et al.*, Influence of Substrate Wettability on the Morphology of Thin Polymer Films Spin-Coated on Topographically Patterned Substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces* **4** 1887-1896 (2012).
- [33] L. Ressler et V. Le Nader, Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* **19** 135301 (2008).
- [34] Y. Molard *et al.*, Red-NIR Luminescent Hybrid Poly(methyl methacrylate) Containing Covalently Linked Octahedral Rhenium Metallic Clusters. *Chemistry - A European Journal* **16** 5613-5619 (2010).
- [35] P. Bharadwaj et L. Novotny, Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement. *Optics Express* **15** 14266 (2007).
- [36] PicoQuant, Time-Correlated Single Photon Counting. Technical Note.
- [37] C. Laube *et al.*, Controlling the fluorescence properties of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds. *Nanoscale* **11** 1770-1783 (2019).
- [38] S. V. Bolshedvorskii *et al.*, Single bright NV centers in aggregates of detonation nanodiamonds. *Optical Materials Express* **7** 4038 (2017).
- [39] A. Beveratos *et al.*, Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Physical Review A* **64** 061802 (2001).
- [40] M. R. Hasan et O. G. Hellesø, Dielectric optical nanoantennas. *Nanotechnology* **32** 202001 (2021).
- [41] A. Lalova et R. Todorov, Optical properties of thin PMMA films for sensor application. *Bulgarian Chemical Communications* **47** 29-34 (2015).
- [42] M. Zaghrioui, V. N. Agafonov, et V. A. Davydov, Nitrogen and group-IV (Si, Ge) vacancy color centres in nano-diamonds: photoluminescence study at high temperature (25 °C–600 °C). *Materials Research Express* **7** 015043 (2020).

- [43] J.-M. Poumirol *et al.*, Unveiling the optical emission channels of monolayer semiconductors coupled to silicon nanoantennas. *ACS Photonics* **7** 3106-3115 (2020).
- [44] P. R. Wiecha, pyGDM—A python toolkit for full-field electro-dynamical simulations and evolutionary optimization of nanostructures. *arXiv preprint arXiv:1802.04071* (2018).
- [45] P. R. Wiecha, Linear and Nonlinear Optical Properties of High Refractive Index Dielectric Nanostructures. Thèse de doctorat (Université Toulouse 3 Paul Sabatier) (2016).
- [46] P. R. Wiecha *et al.*, Design of plasmonic directional antennas via evolutionary optimization. *Optics Express* **27** 29069 (2019).

Conclusion

Nous avons cherché à montrer dans ce travail de thèse le potentiel, d'une part, des systèmes couplés centres NV/nano-antennes de silicium pour contrôler l'émission de photons uniques, et d'autre part, de la nanoxérographie-AFM pour contrôler la position des émetteurs par rapport aux nano-antennes.

Pour cela, nous avons eu recours à une approche pluridisciplinaire impliquant notamment diverses techniques de (nano)fabrication (des substrats et nano-antennes), d'assemblage de nano-particules colloïdales (nanoxérographie-AFM), de caractérisation optique (microscope confocal, dispositifs HBT et de comptage de photons), ainsi que des simulations numériques basées sur la Méthode de la fonction de Green Dyadique. Des collaborations ont été mises en place au sein du LPCNO et du CEMES ainsi qu'avec des laboratoires extérieurs (CEA-Leti, LAAS, ICB, LGC) tout au long de la thèse. Cette mise en commun d'expertises variées et complémentaires a permis d'obtenir les résultats qui ont été présentés dans ce manuscrit.

La première étude présentée dans cette thèse a démontré que les nano-fils de silicium de largeur variable opèrent un filtrage spectral et modal de la luminescence émise par des centres NV situés à une extrémité du nano-fil et se propageant (à l'échelle de plusieurs micromètres) jusqu'à l'extrémité opposée. Nous avons également conclu que l'efficacité de couplage des photons avec les nano-fils dépend fortement de l'orientation du dipôle émetteur et de sa position relative par rapport au guide d'onde diélectrique (non contrôlée dans cette étude).

Ce constat, bien connu de la communauté scientifique, a motivé le développement d'un protocole de nanoxérographie-AFM permettant de contrôler le positionnement de nanodiamants colloïdaux relativement à des nano-antennes de silicium élaborées par nanolithographie électronique, à l'échelle du photon unique. Pour parvenir à cet objectif complexe, nous avons mis en place deux grandes étapes intermédiaires visant respectivement à maîtriser l'assemblage dirigé de nanodiamants sur un substrat vierge sans nano-antennes puis à obtenir des assemblées similaires en contrôlant cette fois-ci leur position par rapport à des nano-antennes simples modèles (pouvant être optimisées ultérieurement, une fois notre preuve de concept établie).

Nous avons démontré avec succès la possibilité d'utiliser cette méthode d'assemblage électrostatique pour réaliser sur substrat silice/silicium non nano-structuré des assemblages sélectifs, ponctuels, multiples (une centaine d'assemblées sur un même échantillon) tout en contrôlant statistiquement le nombre de nanodiamants déposés, et ce en quelques dizaines de minutes. De plus, nous avons relevé un très bon accord entre les caractéristiques topographiques (nombre de nanodiamants) et optiques (intensité de luminescence, nombre

d'émetteurs) des assemblées. L'assemblage d'un centre NV unique sur différents emplacements a été confirmé par l'observation d'un dégrouperment de photons avec $g^2(\tau) < 0,5$.

Le protocole de nanoxérographie-AFM a dû être adapté afin d'obtenir des assemblées comparables sur des substrats de type SOI nano-structurés, à cause de l'injection de charges différenciée au niveau des dimères en silicium et sur le substrat de silice alentour. Grâce à ce protocole révisé, plus simple et plus rapide encore, nous avons assemblé sélectivement des nanodiamants au centre de nano-dimères de longueur, largeur et *gap* variables avec un rendement d'assemblage de 100 % (soit un dépôt de nanodiamants dans le *gap* de la totalité des structures visées) et une moyenne de 6 nanodiamants par assemblée, comme escompté. La caractérisation optique d'un quart de ces structures couplées nanodiamants-dimères a révélé la présence d'un nombre moyen de 4 émetteurs par assemblée, conformément à nos attentes. Nous sommes parvenus à positionner un unique centre NV sur plusieurs structures, et en particulier dans le *gap* minimum disponible de 100 nm.

Comme pour la plupart des techniques utilisées récemment pour coupler un ou quelques émetteurs de photons uniques à des nano-antennes optiques (de tout type), la méthode qui a été employée ici est le résultat d'un compromis entre :

- le contrôle du nombre d'objets ou d'émetteurs assemblés (l'assemblage étant déterministe seulement pour l'instant dans le cas des manipulations de particules uniques, et statistique autrement),
- la précision sur la position des assemblées (meilleure que pour un assemblage par DPN [1], comparable à celle d'un assemblage par photopolymérisation [2] et inférieure à celle d'assemblages par lithographie électronique [3]–[5]),
- la sélectivité des assemblées (élevée, contrairement aux couplages avec dépôt aléatoire d'émetteurs [6]),
- la durée d'expérience en comparaison du nombre d'assemblées (plus rapide ici que pour les manipulations de particules ou nano-structures uniques avec une pointe AFM [7]–[9]),
- et la possibilité d'utiliser des nano-antennes diélectriques, plasmoniques ou hybrides de géométrie variable (qui semble par exemple limitée dans le cas de couplages avec des brins d'ADN [10]).

Ce bilan concernant l'assemblage de nanodiamants (et par suite, de centres NV) uniques à proximité de nano-antennes silicium par nanoxérographie-AFM est très encourageant pour la suite. Il montre par ailleurs que la statistique d'émission des nanodiamants (le nombre variable de centres NV qu'ils contiennent) est déterminante. En effet, afin d'assembler *statistiquement* un unique émetteur de photons uniques, nous avons dû estimer un nombre moyen de nanodiamants à positionner dans la zone d'intérêt, et assembler plusieurs nanodiamants pour maximiser les chances que l'un d'eux luminesce. Cette opération introduit nécessairement une incertitude importante sur le nombre final de centres NV par assemblée ainsi que sur leur position par rapport aux nano-antennes. Nous soulignons que cette

problématique n'est pas propre à nos expériences mais partagée au contraire avec plusieurs équipes travaillant sur des projets similaires incluant des nanodiamants luminescents [3], [11].

Du point de vue du couplage optique centres NV-dimères, nous avons observé à la fois une augmentation de l'intensité de luminescence des assemblées et un effet Purcell en présence des nano-dimères, ces deux effets étant d'autant plus importants que les dimensions des nano-dimères sont élevées et que leur *gap* est petit. Nous avons donc réussi à coupler sélectivement des émetteurs de photons uniques à des nano-antennes de silicium en régime de couplage faible de manière à accélérer l'émission des centres NV. Les valeurs les plus importantes du taux de désexcitation radiatif normalisé ont été estimées à 1,8 en moyenne et à 3-3,5 au maximum pour quelques structures spécifiques. Compte-tenu de la simplicité de la géométrie des antennes, de leurs dimensions, de leur *gap* et de leur éloignement avec les centres NV, ces résultats sont très satisfaisants.

Ces travaux de thèse montrent finalement qu'en choisissant convenablement la taille de nano-fils et nano-dimères en silicium de sections rectangulaires, ces structures sont effectivement capables, par l'intermédiaire des résonances optiques qu'elles supportent, de modifier les propriétés de luminescence et la photodynamique de centres NV contenus dans des nanodiamants présents dans leur champ proche optique (en régime de couplage faible). Nous avons aussi prouvé qu'il est possible d'utiliser la nanoxérographie-AFM pour assembler et coupler sélectivement des nanodiamants/centres NV uniques avec des nano-antennes de silicium simples, en combinant deux approches différentes (ascendante et descendante). De telles expériences de nano-optique à l'échelle du photon unique pourraient trouver des applications dans le domaine des technologies quantiques. Par ailleurs, nous n'avons pas connaissance d'autres travaux relatifs à ce type de couplage (centre NV/nano-antenne silicium) à l'échelle du photon unique (avec une mesure expérimentale de $g^2(\tau) < 0,5$).

Les perspectives principales de poursuite de ces travaux de thèse découlent naturellement des constats relevés précédemment, et concernent le choix des nano-antennes et des émetteurs. Nous avons en effet choisi une géométrie simple de nano-antennes (des dimères) pour réaliser notre preuve de concept. Celle-ci étant réussie, il est maintenant envisagé d'optimiser la géométrie des futures nano-antennes de silicium de manière à maximiser un effet optique : effet Purcell, ou directivité de l'émission des centres NV. Pour cela, un algorithme d'optimisation évolutionniste combiné à des simulations électrodynamiques basées sur la méthode Green dyadique sera utilisé. Ce travail a déjà commencé.

D'autre part, il s'avère difficile de trouver dans le commerce des nanodiamants colloïdaux contenant très exactement un unique centre NV. Cependant, puisque la nanoxérographie-AFM est versatile, nous pouvons imaginer remplacer dans le futur les centres NV par d'autres

émetteurs de photons uniques avec une statistique d'émission plus favorable, afin de réduire la dispersion sur le nombre d'émetteurs finalement assemblés.

- [1] H. Abudayyeh *et al.*, Single photon sources with near unity collection efficiencies by deterministic placement of quantum dots in nanoantennas. *APL Photonics* **6** 036109 (2021).
- [2] A. Issa *et al.*, One Strategy for Nanoparticle Assembly onto 1D, 2D, and 3D Polymer Micro and Nanostructures. *ACS Applied Materials & Interfaces* **13** 41846-41856 (2021).
- [3] S. Komrakova *et al.*, CMOS compatible nanoantenna-nanodiamond integration. *Journal of Physics: Conference Series* **1410** 6 (2019).
- [4] M. Peter *et al.*, Directional Emission from Dielectric Leaky-Wave Nanoantennas. *Nano Letters* **17** 4178-4183 (2017).
- [5] M. G. Harats, N. Livneh, et R. Rapaport, Design, fabrication and characterization of a hybrid metal-dielectric nanoantenna with a single nanocrystal for directional single photon emission. *Optical Materials Express* **7** 834 (2017).
- [6] S. Kumar et S. I. Bozhevolnyi, Excitation of Hybrid Plasmonic Waveguide Modes by Colloidal Quantum Dots. *ACS Photonics* **6** 1587-1593 (2019).
- [7] S. Kumar, S. K. H. Andersen, et S. I. Bozhevolnyi, Extremely Confined Gap-Plasmon Waveguide Modes Excited by Nitrogen-Vacancy Centers in Diamonds. *ACS Photonics* **6** 23-29 (2019).
- [8] S. I. Bogdanov *et al.*, Deterministic integration of single nitrogen-vacancy centers into nanopatch antennas. *arXiv preprint arXiv:1902.05996* (2019).
- [9] M. Nguyen *et al.*, Nanoassembly of quantum emitters in hexagonal boron nitride and gold nanospheres. *Nanoscale* **10** 2267-2274 (2018).
- [10] F. Nicoli *et al.*, DNA-Mediated Self-Assembly of Plasmonic Antennas with a Single Quantum Dot in the Hot Spot. *Small* **15** 1804418 (2019).
- [11] H. J. Shulevitz *et al.*, Template-Assisted Self-Assembly of Fluorescent Nanodiamonds for Scalable Quantum Technologies. *ACS Nano* **16** 1847-1856 (2022).

Annexes

Annexe A : Equations principales de la GDM en unités SI

Les équations de Maxwell macroscopiques s'écrivent dans le domaine fréquentiel [1] :

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \rho(\mathbf{r}, \omega) \quad (1a)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) \quad (1b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (1c)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) + \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \quad (1d)$$

L'équation d'onde est donnée par la relation :

$$(\Delta + k^2)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_{env}} (k^2 + \nabla \nabla) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2)$$

Ce qui conduit à l'équation de Lippman-Schwinger vectorielle :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_V \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi_e(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (3)$$

Le tenseur dyadique de Green s'écrit en fonction des trois tenseurs \mathbf{T}_1 , \mathbf{T}_2 et \mathbf{T}_3 (dont les expressions sont inchangées) selon :

$$\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_{env}} \frac{e^{ik|\mathbf{R}|}}{|\mathbf{R}|} [-k^2 \mathbf{T}_1(\mathbf{R}) - ik \mathbf{T}_2(\mathbf{R}) + \mathbf{T}_3(\mathbf{R})] \quad (4)$$

Et le facteur de renormalisation du tenseur de Green devient :

$$\mathbf{G}_{0,cube}(\mathbf{r}', \mathbf{r}', \omega) = -\frac{1}{3\varepsilon_{env}d^3} \mathbf{I} \quad (5)$$

Finalement, l'équation (3) est discrétisée sur le volume de la structure avec :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i, \omega) + \sum_{j=1}^N \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) \cdot \chi_e(\mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) V_{cell} \quad (6)$$

Où $\chi_e = \varepsilon_r - \varepsilon_{env}$.

[1] P. R. Wiecha, pyGDM—A python toolkit for full-field electro-dynamical simulations and evolutionary optimization of nanostructures. *arXiv preprint arXiv:1802.04071* (2018).

Annexe B : Copie des publications

- **Tailoring Wavelength-and Emitter-Orientation-Dependent Propagation of Single Photons in Silicon Nanowires**
Mélodie Humbert, Peter R. Wiecha, Gérard Colas des Francs, Xiao Yu, Nicolas Mallet, Aurélie Lecestre, Guilhem Larrieu, Vincent Larrey, Frank Fournel, Laurence Ressler, Christian Girard, Vincent Paillard, Aurélien Cuche
Physical Review Applied **17** 014008 (2022)
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.17.014008>
- **Versatile, rapid and robust nano-positioning of single-photon emitters by AFM-nanoxerography**
Mélodie Humbert, Yannick Hallez, Vincent Larrey, Frank Fournel, Etienne Palleau, Vincent Paillard, Aurélien Cuche, Laurence Ressler
Nanotechnology **33** 215301 (2022)
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac50f1>

Tailoring Wavelength- and Emitter-Orientation-Dependent Propagation of Single Photons in Silicon Nanowires

Mélo die Humbert^{1,2}, Peter R. Wiecha³, Gérard Colas des Francs⁴, Xiao Yu,⁴ Nicolas Mallet,³ Aurélie Lecestre,³ Guilhem Larrieu,^{3,5} Vincent Larrey,^{6,7} Frank Fournel,^{6,7} Laurence Ressler,² Christian Girard,¹ Vincent Paillard¹ and Aurélien Cuche^{1,*}

¹CEMES, Université de Toulouse, CNRS (UPR 8011), Toulouse, France

²LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, Toulouse, France


³LAAS, Université de Toulouse, CNRS, INP, Toulouse, France

⁴ICB, UMR 6303, Université de Bourgogne-Franche Comté, Dijon, France

⁵LIMMS-CNRS/IIS, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo, Japan

⁶Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

⁷CEA, LETI, MINATEC Campus, Grenoble, France

 (Received 7 July 2021; revised 23 November 2021; accepted 30 November 2021; published 6 January 2022)

Quantum nano-optics aims at transposing the concepts of quantum optics at the nanoscale. In this context, nitrogen-vacancy color centers in nanodiamonds are particularly interesting model sources as they emit single photons one by one with a broad spectral distribution between 600 and 800 nm. We deposit such quantum emitters at the extremities of silicon nanowires and analyze the effects of this interaction via spectrally resolved confocal microscopy. We demonstrate that the single-photon emission can be guided over several microns under conservation of their quantum statistics, while the silicon nanowires act as spectral filters for the quantum emission. Numerical simulations are in very good agreement with experiments, and indicate that the modal landscape of these nanowaveguides and the according coupling efficiencies with quantum emitters can be designed such that only light from emitters of specific orientations is efficiently guided through the nanowire, enabling a unique quantum state selectivity at a micrometer length scale. Our work opens the door to a genuine modal control of single-photon transfer in subwavelength waveguides, paving the way to future fundamental studies and toward integrated and multiwavelength photonics applications in quantum nano-optics.

DOI: 10.1103/PhysRevApplied.17.014008

I. INTRODUCTION

Exploiting and controlling the quantum properties of light at short range is a crucial challenge for quantum technologies, and in particular for quantum communications. In the recent past huge effort has been put into the development of integrated photonic platforms for the miniaturization of quantum experiments with entangled photon pairs or indistinguishable photons [1,2]. Nevertheless, until now typical integrated quantum photonics platforms still cover areas of the order of square millimeters. The development of actual nanoscale quantum devices remains an important open challenge [3,4].

Designing the propagation of single quanta at a sub-wavelength scale is of major interest for integrated optical quantum information transfer. Controlling the single-photon propagation is crucial for the design of optical communication channels between integrated qubits [5].

For this purpose, nanoscale single-photon sources such as quantum dots, molecules, or color centers in nanocrystals have been positioned in the vicinity of photonic nanostructures, to enhance the emission rate, to control the radiation properties, and to tailor the propagation of single photons. For instance, the interaction of quantum emitters with subwavelength plasmonic unidimensional nanochannels that support confined plasmonic modes has been recently studied [6–12]. Coupling to such localized modes can strongly modify the photodynamics of the emitters and effectively channel the excited plasmons. With such integrated quantum plasmonics approaches, the excitation of single quantized plasmons as well as single plasmon interferences have been demonstrated [13–15]. However, plasmonic nanostructures suffer from high ohmic losses, which is especially inconvenient for single-photon applications with weak light flux. Hybrid solutions, combining plasmonics and dielectric waveguides, have been proposed in an attempt to minimize the ohmic losses by decreasing the footprint of the metallic part [16–19].

*aurelien.cuche@cemes.fr

Recently, high-refractive-index dielectric nanostructures have been considered as promising low-loss alternatives to plasmonics [20]. Compared to metallic nanostructures, high-index dielectrics offer a subwavelength confinement of light along with tremendously lower dissipative losses [21]. Thus, all-dielectric nanostructures represent a promising platform to control the propagation of single photons via modal engineering at the nanoscale [20,22,23]. Another implicit advantage of certain high-index dielectrics such as silicon is their compatibility with CMOS fabrication technology. Yet, only recently, broader research interest has begun to be explicitly dedicated to all-dielectric quantum nanophotonics platforms.

Our work aims at developing a thorough understanding of the interaction between quantum emitters and all-dielectric nanowires. We study several aspects of the coupling of single photons to crystalline silicon nanowires (SiNWs) of varying size as well as their propagation properties. We use as a model nanometer-scale quantum light source, photostable color centers hosted by nanodiamonds (NDs), which emit single photons in the visible spectrum with a broadband wavelength distribution. We position those NDs close to an extremity of SiNWs and experimentally analyze the consequences of this interaction on the emitter decay rate, and on the efficiency of the wavelength-dependent single-photon transmission through the nanowaveguide as a function of the width. Subsequently, we study effects with respect to the wavelength and orientation of the emitting dipole transition. Our hyperspectral measurements and theoretical analysis suggest that the SiNW platform offers a rich modal landscape that can be extended to emitter-orientation-selective quantum sorting, offering an exciting alternative degree of freedom for quantum applications in nano-optics.

II. RESULTS AND DISCUSSION

A. Experimental setup

We study the interaction of broadband quantum emitters with rectangular SiNWs as illustrated in Fig. 1(a). As a model system for the source of single photons, we use negatively charged nitrogen-vacancy (N-V) defects in NDs with a mean diameter of around 40 nm. In this work, we do not filter the zero-phonon line of the N-V defect at low temperature, aiming at indistinguishability of the emitted photons [24]. At the opposite, we take advantage of the broadband emission of the N-V defect and collect the single photons from the full emission spectrum. A typical room-temperature emission spectrum of an isolated ND lying on the bare SiO₂ substrate is shown in Fig. 1(c). We drop-cast a diluted dispersion of the NDs on a sample with a large number of identical SiNWs, and subsequently select the nanowires having a single ND located at one of

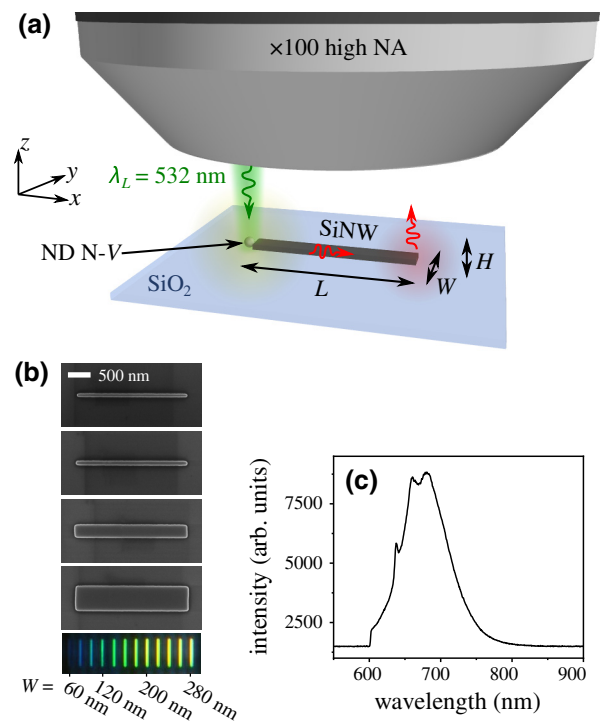


FIG. 1. (a) Illustration of the experimental configuration. A green laser is focused on a nanodiamond (ND, small sphere) containing few single-photon emitters (N-V defects), coupled to one extremity of a SiNW with a rectangular section, all lying on a transparent substrate (SiO₂). The green laser has a linear polarization perpendicular to the NW axis. The emission of the ND N-V centers is collected by the same high-NA objective; reflected laser light is filtered by a dichroic mirror and a longpass filter. (b) Selected SEM images of electron-beam-fabricated crystalline silicon nanowires with different widths (from top to bottom, $W = 30, 75, 200, 400$ nm). Below, a dark-field microscopy image of several nanowires is shown with widths between 60 nm (left) and 280 nm (right). (c) Typical emission spectrum of the ND N-V centers' single-photon emitters.

their extremities. The SiNWs are fabricated on a transparent silicon-on-silica substrate by electron-beam lithography and subsequent reactive ion dry etching [25–27]. The length and height of the nanowires in our experiments are fixed to 7 μm and 90 nm, respectively. More details on the sample fabrication and preparation are given in Sec. IV.

Figure 1(a) illustrates our experimental setup. The linear polarized light of a green laser ($\lambda_L = 532$ nm) is tightly focused by a $\times 100$ high-NA objective (NA = 0.9) onto a ND in order to excite the N-V defects. The laser can be operated either in continuous or pulsed mode. In order to prevent direct propagation of the excitation in the nanowires, the polarization of the laser is constantly kept perpendicular to the long axis of the nanowires (see Fig. S1 within the Supplemental Material [28]). The sample lies on an xy piezo stage to allow nanometric spatial positioning. Through the same objective, we collect the light emitted by

the N-V centers, removing the laser with a dichroic mirror filter and a longpass filter. In order to detect light emitted from a spatially narrow region (i.e., light guided to the opposite SiNW extremity), we add a mobile $75\ \mu\text{m}$ large pinhole in a conjugated image plane. In such a configuration, the signal is integrated over the circular area defined by the pinhole (diameter is approximately $800\ \text{nm}$ in the sample plane). The collected light is then analyzed either by a spectrometer, by an intensity correlator to obtain quantum statistics, or by lifetime measurements on the excited emitter. Alternatively, we image the in-plane propagation of light by removing the pinhole and taking snapshots of the whole image plane with a highly sensitive electron multiplying CCD (EMCCD) camera. More details on the experimental setup can be found in Sec. IV.

Representative scanning electron microscopy (SEM) images of the studied nanowires are shown in Fig. 1(b) together with a dark-field microscopy image of a few SiNWs of increasing width (from left to right, $W = 60$ to $280\ \text{nm}$). The blue-to-yellow transition in the perceived color is a consequence of red-shifted fundamental and high-order Mie-type resonances in the nanowires of increasing size. These resonances can be described by electric and magnetic multipole moments [29,30] and are responsible for several phenomena such as significant near-field enhancement [31,32] or strong directivity of scattered light [33,34].

B. Number of single-photon emitters (N-V centers) per ND

To ensure that our experimental results stem exclusively from a true quantum emission, we first measure the second-order correlation function of the emission directly from the nanodiamond, as illustrated in Figs. 2(a) and 2(b) (left panel). We then place the pinhole in the image plane on the remote NW extremity to obtain statistics from the single photons that traveled through the SiNW. The corresponding second-order correlation function fit [the red curve in the right plot of Fig. 2(b)] confirms that the quantum statistics are conserved through the nanowire. Both cases (measurement on the ND and on the opposite NW end) show a dip at zero delay with $0.66 < g^{(2)}(0) < 0.75$, confirming a sub-Poissonian emission statistics of the source. These limits are respectively indicated by the lower and upper horizontal dashed lines in Fig. 2(b). We can conclude that, for the case shown in Fig. 2, three photons at maximum are guided simultaneously [35,36].

To exclude effects due to the specific orientation of the transition dipoles associated with each N-V center, we only select ND-SiNW systems that host between three and ten N-V centers. In case a ND contains three or more independent emitters, these N-V defects can be approximated as scalar quantum emitters (see Fig. S2 within the Supplemental Material [28]) [37,38]. Having no experimental

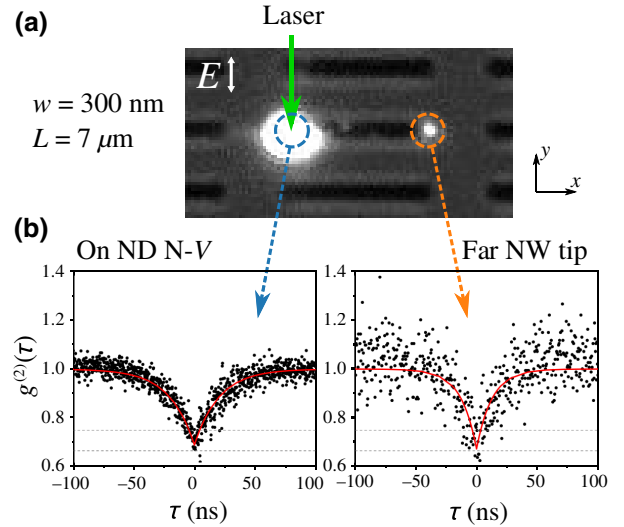


FIG. 2. (a) Bright-field microscopy image of the excited ND at the tip of a SiNW. The laser light is removed by an optical low-pass filter. The laser polarization is indicated by a white arrow. (b) Second-order correlation functions of the emission from the ND N-V centers (illuminated by the laser, as indicated by the green arrow in the top panel). The signal is acquired either directly on the ND (left) or from the opposite SiNW tip after propagation through the wire (right). The experimental data (black dots) are fitted with a two-level model for the autocorrelation function (red line). The fit indicates that 3 N-V⁻ centers contribute to the signal. The bottom and top horizontal dotted lines indicate the range of $g^{(2)}(0)$ values corresponding to statistics for three individual single-photon emitters.

control on the N-V emitter orientation, the simplification to a scalar quantum emitter is necessary in the following to allow a direct quantitative comparison of the different coupled ND-SiNW systems.

C. Spectral cutoff, single-photon wavelength filtering

Having confirmed that single-photon emission can be effectively guided by the SiNWs without losing its quantum character, we want to study the spectral consequences on the broadband quantum emission, since the N-V⁻ centers in the nanodiamonds emit single photons at random wavelengths [$600 \leq \lambda \leq 800\ \text{nm}$; see the spectrum in Fig. 1(c)]. To numerically model our N-V-SiNW system, we perform frequency domain simulations based on Green's Dyadic Method (GDM). We consider that the emitting quantum system behaves like an electric dipole moment \mathbf{p} oscillating with frequency ω_0 , i.e.,

$$\mathbf{p}(t) = \mu_{12} \mathbf{u} \cos(\omega_0 t), \quad (1)$$

where μ_{12} is the transition moment of the emitter, which is orientated along the unit vector \mathbf{u} and placed at \mathbf{r}' . The emitted electromagnetic field can be obtained at any point \mathbf{r} via the Green's tensor \mathbf{G} that is associated with the

complex environment [39]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_0) = \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0) \cdot \mathbf{p}(\omega_0). \quad (2)$$

Green's tensor for the environment containing the SiNW can be numerically calculated through a volume discretization of the nanowire in N mesh cells and a subsequent inversion of the resulting discretized Dyson's equation [40]:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0) &= \mathbf{G}_{\text{env}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_0) \\ &+ \sum_{i=1}^N \mathbf{G}_{\text{env}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i, \omega_0) \frac{V_i \Delta \epsilon_i}{4\pi} \mathbf{G}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}', \omega_0). \end{aligned} \quad (3)$$

Here \mathbf{G}_{env} is Green's tensor of the environment without a nanowire (in our case describing the SiO_2 substrate of refractive index $n_{\text{sub}} = 1.45$), V_i is the volume of the i th mesh cell situated at \mathbf{r}_i with a permittivity contrast relative to the background medium of $\Delta \epsilon_i$. For details, see, e.g., Ref. [39]. We perform our simulations using our homebuilt three-dimensional (3D) GDM toolkit "pyGDM" [41].

In Fig. 3(a) we show systematic GDM simulations, where we use Eq. (2) to calculate the electric field at a height of 30 nm above 1- μm -long and 90-nm-high SiNWs of variable widths (200, 100, and 60 nm in the top to bottom panels, respectively). An oscillating dipole is positioned at the center of the SiNW's left edge (indicated by the white cross in the top left panel). This dipole transition is emitting at wavelengths λ_0 between 610 and 800 nm (panels from left to right). According to the scalar emitter assumption for our experimental emitters, we show here the incoherent sum of the electric field intensity maps for three perpendicular dipole orientations (see the Supplemental Material [28]). The permittivity of silicon is taken from the literature [42]. In addition, the simulations account for the silica substrate. Figure 3(b) shows the results of hyperspectral measurements, with a set of image planes of the ND-SiNW system for different NW widths, filtered by narrow bandpass filters at the same wavelengths as the simulations. The filters have a spectral width of $\Delta \lambda = 10$ nm. Each image plane map is normalized to the peak intensity (hence to the intensity at the ND location) and the colorscale is clipped in order to improve the visibility of the remote end luminescence for this qualitative comparison. The transmitted intensity is usually of the order of around 2% up to 15% of the emitted intensity measured directly on the ND, which will be discussed in more detail below.

Spectra corresponding to the emission in Fig. 3(b) are shown in Fig. 3(c). The emission is collected either on the ND ("in," blue lines) or from the remote end of the nanowire ("out," red lines). We note that the SiNW acts as a (low Finesse) Fabry-Pérot cavity, which can be seen

by some regular oscillations on the spectra measured after transmission through the SiNWs (see, e.g., the red line spectrum in Fig. 3(c), $W = 200$ nm). The fringe visibility is modest because of the rugosity and defects of the SiNW sidewalls, as a results of the reactive ion dry etching fabrication step.

In agreement with the numerical near-field simulations, we find that the largest nanowires guide the whole spectrum of the broadband single-photon emission toward their remote extremity (see the $W = 200$ nm case). For SiNWs with a width of $W = 100$ nm, we observe a diminution of the transmission at the long wavelength end of the spectrum [cf. the $\lambda_0 = 800$ nm case in Fig. 2(b); see also the dashed box and arrow in the $W = 100$ nm subfigure of Fig. 3(c)]. Decreasing the nanowire width further to $W = 60$ nm leads to an extinction of the transmitted light for wavelengths $\lambda_0 \gtrsim 650$ nm. As will be discussed in detail below, this cutoff can be explained by the disappearance of any guided modes below a certain size of the nanowire. In conclusion, we demonstrate in Fig. 3 that the broadband single-photon emission from N-V defects in nanodiamonds can be spectrally filtered at a micrometer length scale via silicon nanowires.

D. Supported guided modes and related propagation lengths

In the following we want to understand the mechanisms behind the observed spectral cutoff. To this end, we regard the rectangular-shaped SiNWs as classical waveguides.

To determine the guided modes of the SiNWs, we use an approach based on the photonic local density of states (LDOS). According to Fermi's golden rule, the LDOS is proportional to the decay rate of a quantum emitter. It hence quantifies the number of locally available decay channels for a transition dipole. The *partial* LDOS describes the available decay channels for an emitter of specific orientation $\alpha \in \{x, y, z\}$. It is proportional to the imaginary part of the diagonal elements of Green's tensor (3) and reads [43]

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}, \omega_0) = \frac{1}{2\pi^2 \omega_0} \text{Im}[\mathbf{G}_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0)]. \quad (4)$$

To make the link to the guided modes contributing to the LDOS, we use a Weyl expansion of the LDOS for a structure with an infinitely long axis (the SiNW axis along x in our coordinate system) and define a 2D LDOS [44,45] as

$$\rho_\alpha^{2D}(\mathbf{r}_\parallel, k_x, \omega_0) = \frac{1}{2\pi^2 \omega_0} \text{Im}[\mathbf{G}_{\alpha\alpha}^{2D}(\mathbf{r}_\parallel, \mathbf{r}_\parallel, k_x, \omega_0)]. \quad (5)$$

In the latter case, \mathbf{r}_\parallel is a location in the y - z plane and ρ_α^{2D} is proportional to the decay rate of an *infinitely long line* of dipole emitters of orientation α , parallel to the NW axis. The 2D and 3D Green's tensors are linked by a Fourier

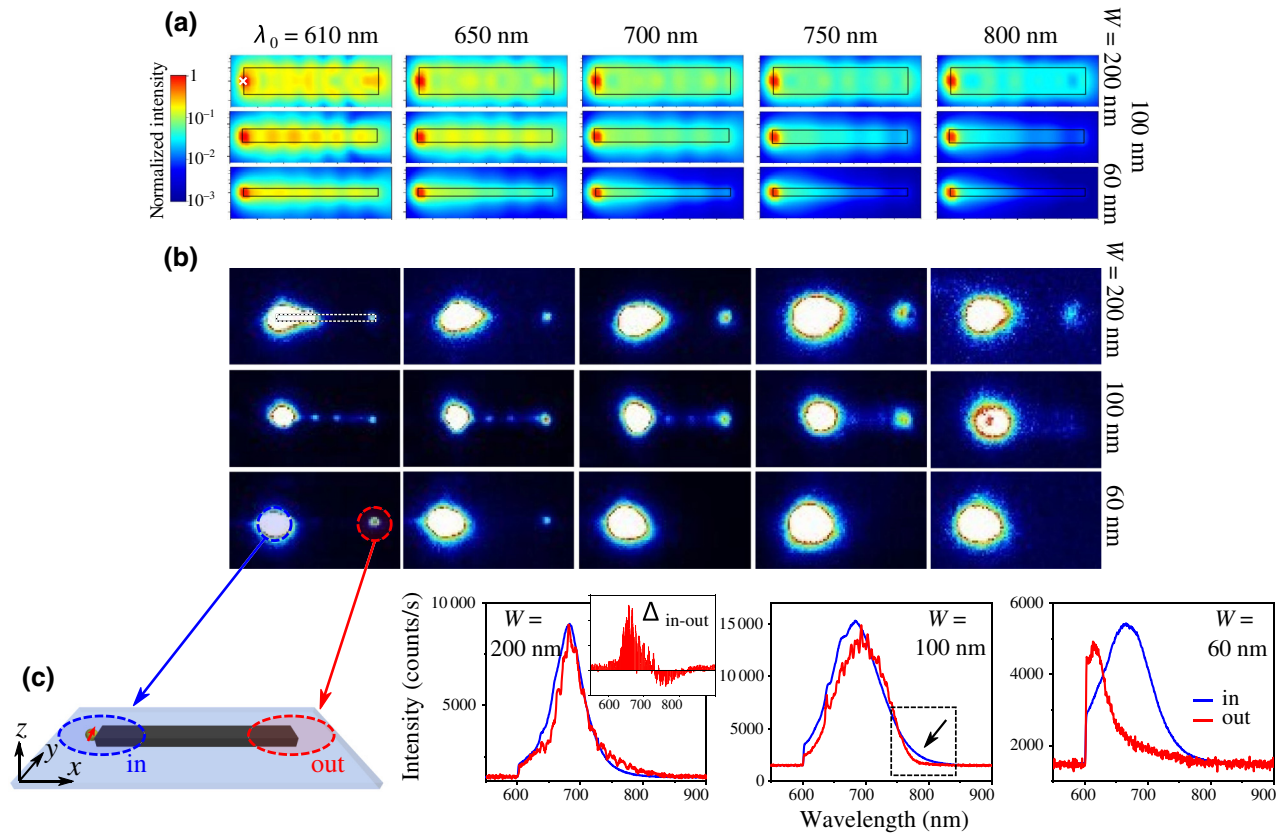


FIG. 3. (a) Simulated intensity of the electric field 30 nm above 1- μ m-long nanowires for five different emitter wavelengths (from left to right, $\lambda = 610, 650, 700, 750,$ and 800 nm) and for three typical nanowire widths (from top to bottom, $W = 200, 100,$ and 60 nm). The position of the dipolar emitter is indicated by a white cross in the top left image. Each map shows the incoherent average of three dipole orientations (along $x, y,$ and z). (b) Series of wide-field luminescence images acquired using five different narrow-band bandpass filters centered around $\lambda_{BP} = 610, 650, 700, 750,$ and 800 nm (from left to right). The shown nanowires have a length of $7 \mu\text{m}$ and widths of $200, 100,$ and 60 nm (top to bottom). The outline of the SiNW is indicated in the top left panel by a dashed rectangle. (c) N-V emission spectra recorded at the two extremities of the SiNWs (as indicated in the sketch on the left by blue and red circles). From left to right, the widths of the nanowires are $200, 100,$ and 60 nm. The measurement on the ND is plotted as a blue line. The curves in red correspond to spectra acquired with longer integration times at the opposite extremity. These spectra are multiplied by an arbitrary factor for a better qualitative comparability ($\times 4, \times 4, \times 3,$ respectively). For $W = 200$ nm, the difference between the input and the output spectra (after normalization) is shown in the inset. In the case of the $W = 100$ nm SiNW, the cutoff spectral region around $750\text{--}800$ nm is indicated by a dashed square inset and a small arrow (see Fig. S10 within the Supplemental Material [28]).

transform [46]. This Weyl expansion of the 3D density of states via the 2D LDOS shows Lorentzian resonance profiles as a function of k_x (see also Fig. S6 within the Supplemental Material [28]). Its complex effective index $\tilde{n}_{\text{eff}} = n'_{\text{eff}} + in''_{\text{eff}}$ can be numerically extracted by fitting the resonance of the Weyl expansion with a Lorentzian [45]. If the effective index $k_x/k_0 = n_{\text{eff}}$ of such a resonance is greater than the substrate index n_{sub} , it is associated with a propagating guided mode. This technique also allows us to calculate the propagation length of a mode via the imaginary part of \tilde{n}_{eff} as $L_{\text{prop}} = \lambda/(4\pi n''_{\text{eff}})$.

Figure 4(a) shows the guided modes existing in a SiNW of fixed height ($H = 90$ nm) and variable width for vacuum wavelengths λ_0 of (i) 600 nm, (ii) 700 nm, and (iii) 800 nm. Red lines indicate transverse-electric (TE) modes

for which the electric field is parallel to the substrate plane. Blue lines correspond to transverse-magnetic (TM) modes (electric field perpendicular to the substrate). As mentioned above, an effective index $n'_{\text{eff}} > n_{\text{sub}}$ indicates a bound mode, whereas $n'_{\text{eff}} \lesssim n_{\text{sub}}$ is associated with a leaky mode, for which light can effectively leak into the substrate.

As can be seen in Fig. 4(a), increasing the nanowire width naturally leads to an increasing number of supported waveguide modes. The same effect occurs for decreasing vacuum wavelengths. We also find that higher-order TM modes occur significantly later than higher-order TE modes. The fact that the last guided modes supported by the SiNW sequentially vanish for widths $W \lesssim 100$ nm explains the wavelength cutoff that we observe in Fig. 3 for

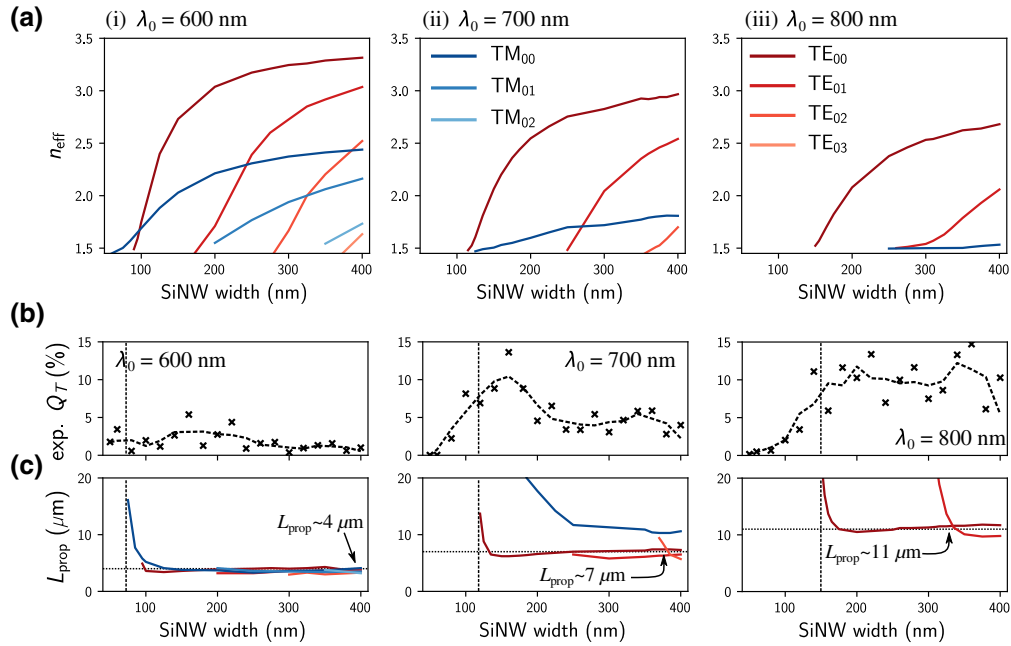


FIG. 4. (a) Effective index dispersion of the waveguide modes in rectangular wires as a function of the width W at wavelengths of (i) $\lambda_0 = 600$ nm, (ii) $\lambda_0 = 700$ nm, and (iii) $\lambda_0 = 800$ nm. Calculated using 2D-GDM simulations, assuming an infinitely long nanowire. (b) Experimental transmission efficiency as a function of the SiNW width for, from left to right, $\lambda_0 = 600$ nm, $\lambda_0 = 700$ nm, and $\lambda_0 = 800$ nm. The dashed black line corresponds to the moving average over three neighbor points. (c) 2D-GDM simulated propagation length of each mode at wavelengths $\lambda_0 = 600$ nm, $\lambda_0 = 700$ nm, and $\lambda_0 = 800$ nm (from left to right). Vertical dashed lines in (b)–(c) mark the onset of guided modes in the simulations.

small nanowires. For wavelengths $\lambda_0 \gtrsim 700$ nm, we also observe that the transmission for the smallest nanowires is dominated by a single mode (TE₀₀, the pure single-mode regime).

Having identified the guided modes of the SiNWs, we can compare their propagation lengths [Fig. 4(c)] to the experimentally observed transmission efficiency Q_T [Fig. 4(b)]. The transmission efficiency is the ratio of the maximum intensity measured at the remote end and the maximum intensity of the emission measured at the location of the N- V centers (both are measured on the brightest pixels on the wide-field EMCCD images). The transmission efficiency Q_T is typically of the order of a few percent for short wavelengths but can reach values up to 15% for longer wavelengths. This trend is in qualitative agreement with the average asymptotic propagation length of the supported guided modes [Fig. 4(c)], which increases with the wavelength from around $4 \mu\text{m}$ at $\lambda_0 = 600$ nm, over $7 \mu\text{m}$ at $\lambda_0 = 700$ nm, to around $11 \mu\text{m}$ for $\lambda_0 = 800$ nm. The effect also has an influence on the transmitted spectra. In the inset of the Fig. 3(c) $W = 200$ nm subplot, the subtraction of the normalized spectra taken directly on the N- V centers and on the remote end of the SiNW is plotted. The resulting difference shows that the signal transmitted by the NW is spectrally reshaped in favor of the long-wavelength tail of the spectrum (with a normalized difference of up to 25% after normalization of both spectra). This is a

consequence of the reduced propagation length at short wavelengths.

Interestingly, for the $\lambda_0 = 700$ nm case, we observe a region of particularly high transmission efficiency for nanowire widths around $W \approx 150$ nm [Fig. 4(b)]. For our SiNWs on SiO₂, there is an increase in the propagation length near the cutoff $n_{\text{eff}} \approx n_{\text{sub}}$ that separates a regime of efficient propagation of light in the waveguide from a regime where leakage into the environment dominates [Fig. 4(c)]. We therefore ascribe this increase in Q_T to the high propagation length of the TM₀₀ mode in the regime where its effective index approaches the substrate refractive index. This effect, also occurring at $\lambda_0 = 800$ nm for the TE₀₀ and TE₀₁ modes, might explain the variations in intensity observed as a function of W . We want to emphasize here that the propagation lengths in silicon nanowires surpass the propagation lengths of plasmonic single-photon waveguides by up to a factor of around 3 [11,12,38].

E. Coupling efficiency to specific modes

After having demonstrated that the wavelength-dependent single-photon transmission is dictated by the properties of the guided modes of the SiNWs, we now analyze the efficiency of the interaction as well as which of the modes are preferentially populated by the photons. Subsequently, we discuss how this can be used to

control the quantum emission beyond the above demonstrated wavelength filtering.

The coupling efficiency to a specific mode is defined as the ratio of the decay rate into this mode over the total decay rate, which is equivalent to the ratio of the respective LDOS [47]:

$$\beta_{\text{mode}} = \frac{\Gamma_{\text{mode}}}{\Gamma_{\text{tot}}} = \frac{\rho_{\text{mode}}}{\rho_{\text{tot}}}. \quad (6)$$

The LDOS is proportional to the decay rate of an emitter; measuring its lifetime $\tau = 1/\Gamma$ is therefore an appropriate experimental tool to probe variations of the LDOS. Figure 5(a) shows lifetime measurements and associated simulations, either for the isolated ND (used as a reference) or coupled to the extremity of a SiNW. The lifetimes are spectrally averaged over the entire emission spectrum and of course comprise all emitters in the nanodiamond. Each point is obtained from measurements of five independent NDs; the error bars correspond to one standard deviation. In the Supplemental Material (Fig. S7 [28]) we show the experimental decay curves and the respective fits for all measured emitters. The lifetime measurements can be fitted well with a double exponential model, revealing a short (τ_1) and a long-living (τ_2) component in the luminescence. Those contributions are usually ascribed to surface effects (fast decay) and nitrogen vacancies (slow decay) [48]. We show both values in Fig. 5, but want to emphasize that we are mainly interested in the long-living component τ_2 . In the presence of the nanowire, an approximate twofold enhancement of the long-living lifetime τ_2 can be observed (blue dots), which is in reasonable agreement with our numerical 3D lifetime simulations (red dots; see also Fig. S8 within the Supplemental Material [28]). The simulated values correspond to the maximum LDOS enhancement at the NW extremity and are calculated at $\lambda_0 = 700$ nm (the peak of the emission wavelength). The variable positions of the NDs with respect to the extremity of the NWs in our samples may be a reason why the decay enhancement is overestimated by our simulations.

In Figs. 5(b) and 5(c) explicit lifetime measurements are shown for selected nanowires of widths $W = 60$ nm and $W = 400$ nm, respectively. Measurements are carried out by either collecting on the N-V centers (blue dots and lines) or after transmission through the SiNW at the opposite extremity (orange dots and lines). An isolated emitter is shown for comparison (green dots and lines). While we would intuitively expect the same lifetimes at the nanowire input and output, we consistently find around 30%–50% longer lifetimes τ_2 for the photons that pass through the SiNWs. In order to assess the origin of the observed differences, we first define the intensity measured directly on the ND $I_{\text{ND}}(t) = I_0 e^{-\Gamma_{\text{tot}} t}$ and the intensity at the NW output I_{out} , which, in the case of a single-mode waveguide, reads $I_{\text{out}}(t) = \beta I_0 e^{-\Gamma_{\text{tot}} t} e^{-L/L_{\text{prop}}}$, where $\Gamma_{\text{tot}} =$

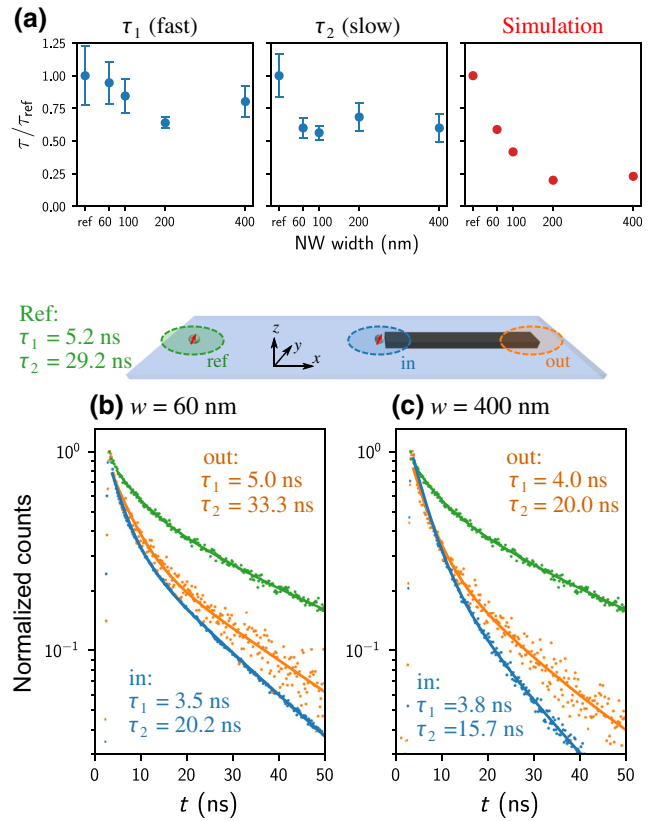


FIG. 5. (a) Lifetime measurements for ND N-V centers coupled to the extremity of a SiNW (in) as a function of the nanowire width, normalized to an isolated emitter [used as a reference (ref)]. The slow and fast decay components are respectively shown in the left and center panels. The right panel shows the simulated lifetime reduction for an orientation-averaged dipole emitter at $\lambda_0 = 700$ nm. (b) Decay rates of a ND N-V centers coupled to a SiNW of width $W = 60$ nm. The reference decay rate (green) is measured on an isolated nanodiamond, lying on the bare substrate (ref). (c) Same as (b) for a SiNW of $W = 400$ nm. Dots are experimental results; solid lines correspond to a double-exponential fit with a fast (τ_1) and a slow (τ_2) component. The sketch above (b) and (c) depicts the locations of the NDs and of the decay rate measurement. The detection is either on the ND N-V centers coupled to the NW (blue) or on the remote NW tip (orange), or on an isolated emitter lying on the bare substrate (green).

$\Gamma_r + \Gamma_{\text{wg}}$ is the total decay rate with Γ_r the radiative rate and Γ_{wg} the coupling to the waveguide (which does not depend on the propagation losses in the waveguide [47]). In this simplified model we neglect other nonradiative channels. We emphasize also that this peculiar observation can be explained only with spectrally averaged signals of several emitters at different positions, and hence each with a different coupling factor. In the case of a spectrally resolved single-photon source, the observed input and output decay rates should be strictly identical. In our case, however, the measured lifetime is an average over

several emitters inside the nanodiamond. The decay rate and coupling efficiency of each emitter depend on its orientation, its position, on the emission wavelength, as well as on the accessible guided modes. To disentangle the distinct modes, spectrally resolved lifetimes using bandpass filters might be considered [49]. However, the spectral overlap of the modes would render a direct extraction of the individual coupling factors difficult, even using very narrow filtering. Moreover, such measurements are particularly difficult on our optical setup due to the low single-photon flux after propagation and filtering and would require integration times too long for stable confocal measurements on very small spatial zones such as the output tip of the SiNW. Hence, we can merely estimate the averaged coupling efficiency to all guided modes, averaged furthermore over the full emission spectrum. We assume that Γ_r is identical for all the emitters within a single ND. Then we can express the emitter dynamics as a function of β using $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_r + \beta\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_r/(1 - \beta)$. The total signal from a nanodiamond can be calculated by a sum over the separate emitters (see Sec. VII within the Supplemental Material [28]). We convert the sum over all emitters to an integral over β , which is a harsh approximation in the case of only a few emitters, but sufficient for a qualitative understanding of their dynamics. For the signal on the N- V centers (see the Supplemental Material for details on the derivation [28]), we obtain

$$I_{\text{ND}}(t) = \int_0^{\beta_{\text{max}}} I_0 e^{-\Gamma_r t/(1-\beta)} d\beta, \quad (7)$$

where β_{max} is the highest existing coupling factor. Similarly, for the intensity measured at the waveguide output, we obtain (see also the Supplemental Material [28])

$$I_{\text{out}}(t) \simeq \int_0^{\beta_c} I_0 \beta e^{-\Gamma_r t/(1-\beta)} d\beta. \quad (8)$$

Because of the limited propagation length, part of the dynamics will be lost at the waveguide extremity. Thus, β_c corresponds to a cutoff applied to β to remove the part of the signal that is significantly decreased. This cutoff is applied on the upper limit since low β contribute only weakly to the output signal.

These two expressions can qualitatively reproduce the measured dynamics for the $W = 60$ nm and $W = 400$ nm nanowires shown in Figs. 5(b) and 5(c) where we observed a longer lifetime at the output. The best agreement is obtained with cutoff limits $\beta_c^{60} = 0.15$ and $\beta_c^{400} = 0.30$, respectively (see Figs. S9 and S10 within the Supplemental Material [28]). Although this simplified model represents only a rough estimation of the coupling factor, this approach provides a plausible explanation for the decreased decay rate observed at the NW remote extremity, which is a result of the incoherent sum of contributions from multiple emitters.

In order to validate our estimation of β by the decay rate analysis, we use an approach described in the literature [11], using a launching point on N- V centers placed on the NW center and comparing its intensity relative to the intensities of guided light arriving at both NW extremities. For this analysis, we pick SiNWs from our sample on which a ND is attached close to the nanowire center (see Fig. S11 within the Supplemental Material [28]). The two extremities are labeled A and B ; the coupling efficiency in this system reads $\beta \simeq (I_A + I_B)/(I_A + I_B + I_{\text{ND}})$. We extract the intensities scattered at these three positions from wide-field luminescence images of NDs positioned at an equidistant position from the two extremities A and B of 7- μm -long NWs with widths $W = 60$ nm and $W = 400$ nm (see Fig. S11 within the Supplemental Material [28]). For comparison with the lifetime measurements, we use images that are spectrally integrated over the entire N- V emission. We also again neglect all nonradiative decay channels. The spectrally averaged transfer efficiencies are estimated from this acquisition in the same way as was done for Fig. 4(b). For both extremities (A and B), we obtain $\overline{Q_T^{60}} = 3.3\%$ and $\overline{Q_T^{400}} = 8.5\%$. The averaged propagation lengths are taken from 2D simulations, employing a spectral weighting using experimental emission spectra. We find that $\overline{L_{\text{prop}}^{60}} = 6.89 \mu\text{m}$ and $\overline{L_{\text{prop}}^{400}} = 6.94 \mu\text{m}$, which leads to average coupling factors of $\beta^{60} = 0.1$ and $\beta^{400} = 0.22$. These values are in good agreement with our estimations by decay rate analysis.

Since the experiment only allows us to estimate an average coupling efficiency, we use numerical simulations to study the coupling to the individual modes in more detail. The aforementioned Weyl expansion of the LDOS [Eq. (5)] can be used to identify all decay channels and their relative contributions to the total LDOS; it allows us to calculate the coupling efficiency of an emitter to the individual guided modes at a given wavelength [44]. We note that the coupling efficiencies are based on 2D calculations, and therefore comprise forward and backward propagation.

Figure 6 shows the lateral profiles of the coupling efficiency β to the available modes for three perpendicular dipole orientations at the examples of SiNWs of widths $W = 200$ nm [Fig. 6(a)] and $W = 400$ nm [Fig. 6(b)]. The coupling efficiency profiles are calculated for emitters at a distance of 10 nm above the SiNWs, radiating at $\lambda_0 = 700$ nm. In the case of the $W = 200$ nm nanowire, for x - and z -oriented dipoles, we find a particularly high coupling efficiency to the TM_{00} mode, going up to almost 50% for the x dipole. Only a y -oriented emitter couples preferentially to the TE_{00} mode, but the total coupling efficiency (represented by a black dashed line) is dominated by the TM mode. This finding supports our hypothesis that the particularly high transmission efficiency, which we

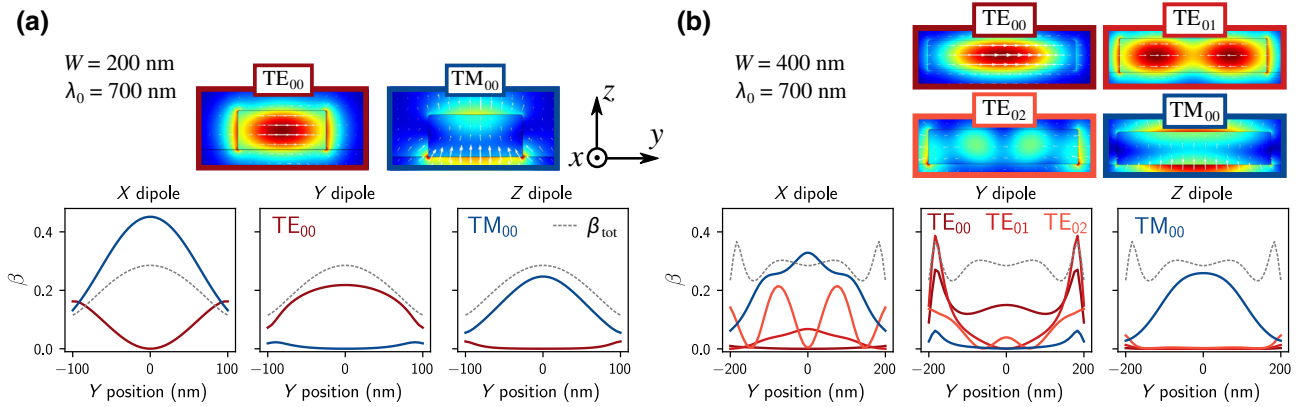


FIG. 6. (a) Top: intensity profile sections of the supported guided modes of a $W = 200$ nm large SiNW at $\lambda_0 = 700$ nm. Bottom: simulations of the lateral profiles of the coupling efficiency to the available guided modes, calculated for $Z = 10$ nm above an infinitely long SiNW for dipole orientations X (along the NW axis), Y (along the NW width), and Z (along the NW height). (b) Same as (a) but for a NW width of $W = 400$ nm. In the simulations, the NW is assumed infinitely long.

observed in Fig. 4(b) (center plot) for $\lambda_0 = 700$ nm and $W \leq 200$ nm, is due to the increased propagation length of the TM_{00} mode. At the same emission wavelength but for a nanowire width of $W = 400$ nm, the coupling of x dipoles to the fundamental TM mode is somewhat less efficient in favor of coupling to higher-order TE modes. On the other hand, y dipoles still couple mainly to TE modes and z -oriented emitters exclusively populate the TM mode, in good agreement with the intensity maps and electric field lines in the y - z plane presented in Fig. 6(b).

The simulations in Fig. 6 allow us to analyze the available waveguide modes and their coupling efficiencies via the LDOS, and are helpful for a qualitative interpretation of the experiments, but infinitely long NWs are assumed. To go a step further and correctly account for the finite length of our SiNWs, we perform additional 3D-GDM simulations. We employ a complementary and more direct approach not based on the LDOS computation to identify the populated modes. We consider the SiNW a Fabry-Pérot cavity of which we probe the transmitted field intensity (averaged over the whole NW facet cross section) upon coupling a dipole emitter \mathbf{p} to the opposite end. We then gradually increase the length of the SiNW, as illustrated in Fig. 7(a). Via a Fourier analysis of the transmitted intensity as a function of the nanowire length L_{NM} , we can deduce the effective index of the guided modes that resonate in the nanowire cavity, since the free spectral range is proportional to the effective wavelength $\lambda_{eff} = \lambda_0/n_{eff}$ of the mode in the cavity [see Figs. 7(b) and 7(c)].

In Figs. 7(d) and 7(e) we show the effective index of the populated waveguide modes for three perpendicular dipole orientations (x , green; y , red; z , blue) and for three different emission wavelengths (from left to right, 600, 700, and 800 nm). Figure 7(d) shows the case in which the dipole transition is centered in front of the SiNW facet. Figure 7(e) shows the same simulations but with the

quantum emitter displaced to the left by a quarter of the SiNW width.

In the case of a quantum nanoemitter centered about the nanowire axis, we find that mostly one distinct guided mode contributes to the single-photon transmission. The x dipoles couple preferentially to the TE_{01} mode, the y dipoles to the TE_{00} mode, and the z dipoles to the TM_{00} mode. The weak coupling to the TM mode for both x and y dipoles can be explained with the emitter position in front of the SiNW. Because the TM_{00} mode profile has its maximum on top of the nanowire [see Fig. 6(a)], the associated coupling efficiency is strongly reduced for emitter locations below the SiNW top surface. Hence, the contribution of the TM mode to the guiding of the single photons vanishes. To test our assumption of height-dependent coupling to the fundamental TM mode, we perform the same 3D simulation as in Fig. 7(d) but with a dipole emitter on top of the SiNW end, which is shown in the Supplemental Material [28]. This modification of the ND N-V center's position results in a predominant coupling of z dipoles to the TM_{00} mode over large parts of the parameter space, in agreement with Fig. 6, while x -dipole coupling remains rather low in the 3D case (see Fig. S12 within the Supplemental Material [28]).

The bottom subplots of Figs. 7(d) and 7(e) show the integrated transmission (all modes) as a function of the NW width for different dipole orientations. We observe that the y dipole couples most efficiently to the TE_{00} mode. In a certain range of SiNW widths this is even the predominant transmission channel (e.g., around 200–250 nm for $\lambda_0 = 800$ nm).

This yields the conclusion that the strongly varying relative coupling to the different modes allows us to use SiNWs to filter light from specific emitter orientations. For instance, at a wavelength of $\lambda_0 = 800$ nm, a $W = 200$ nm SiNW preferentially transmits photons from y -oriented

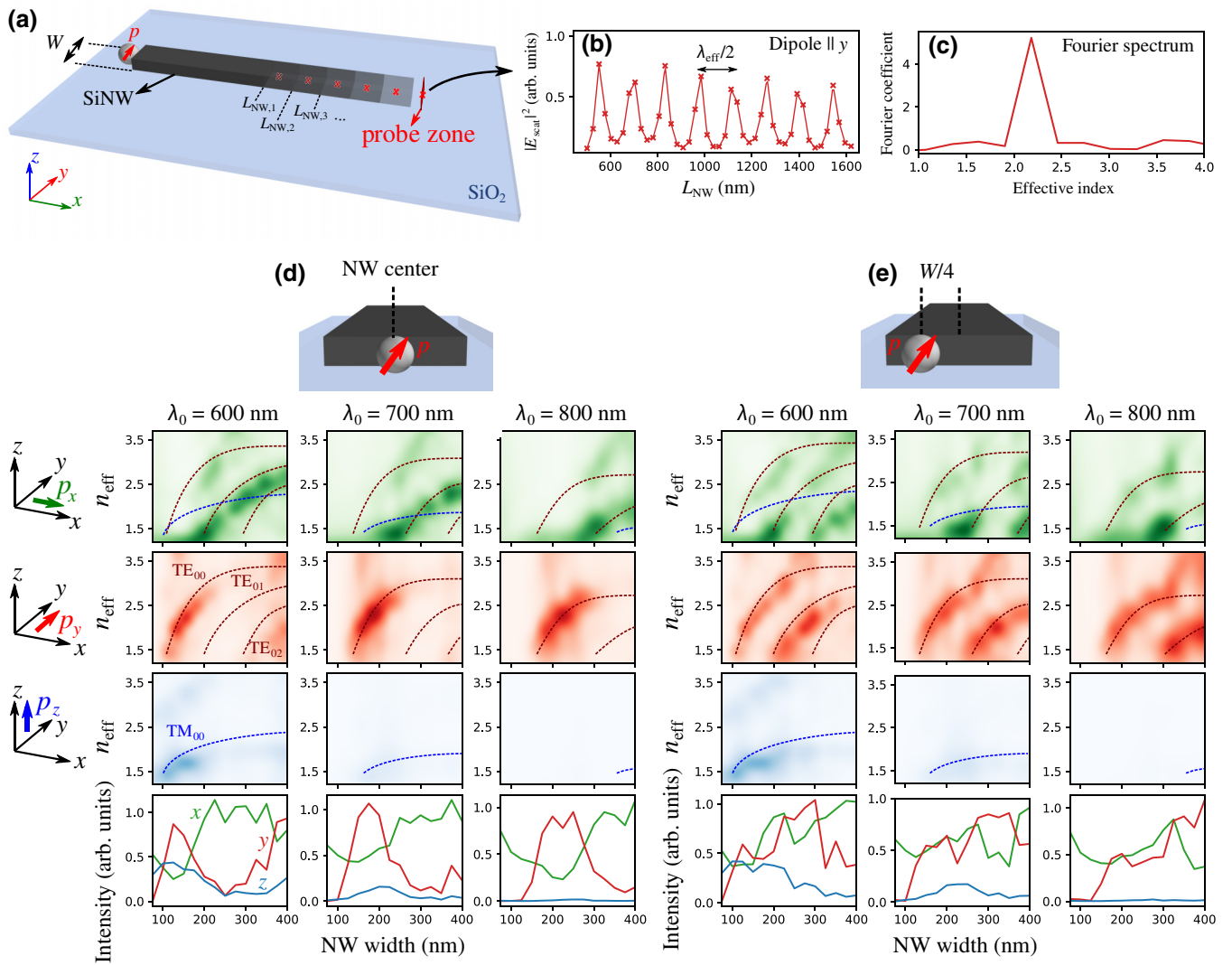


FIG. 7. Numerical 3D investigation of mode-specific coupling of the N-V center. (a) Sketch of the simulation principle: a series of simulations with increasing SiNW length is performed, calculating the electric field intensity of a quantum emitter (N-V center) transmitted through the SiNW. (b) The oscillation of the transmitted field intensity as a function of the SiNW length gives access to the effective wavelength inside the SiNW cavity; the corresponding Fourier spectrum (c) reveals the respective contributions of the different modes by their effective index. (d) Fourier spectra at several emitter wavelengths for NW widths between $W = 50$ nm and $W = 400$ nm for the case in which the quantum emitter is centered in front of the SiNW. From top to bottom, the oscillating dipole is oriented along X , Y , and Z , for emission wavelengths $\lambda_0 = 600$ nm, $\lambda_0 = 700$ nm, and $\lambda_0 = 800$ nm (left to right). As a guide to the eye, the guided modes that are mainly occupied are indicated by dashed lines (following the 2D simulations of Fig. 4). The bottom row shows the average transmitted intensity for each orientation as a function of the nanowire width. (e) Same as (d) but with the quantum emitter displaced by $W/4$ toward the SiNW side border.

emitters. At a wavelength of $\lambda_0 = 600$ nm on the other hand, the same nanowire transmits mainly photons emitted by x dipoles. As shown in Fig. S12 within the Supplemental Material [28], placing the emitter on top of the SiNW offers a possible configuration to selectively filter z -oriented dipoles. This orientation-filtering phenomenon is strongly dependent on the relative position of the quantum source, as can be seen in Fig. 7(e) where the emitter is displaced off the SiNW axis. In this case the x - and y -oriented emitters typically couple to a mix of modes and the SiNWs

cannot be used for orientation-selective filtering [see the bottom row in Fig. 7(e)]. Only z dipoles still couple preferentially to a single mode (TM_{00}). For instance, narrow SiNWs could be used to preferentially select photons emitted by z -oriented emitters independently of the position of the ND at the NW edge. This behavior is also in agreement with our simulations of the spatial distribution of the coupling efficiency on top of the infinite SiNW waveguide [see Figs. 6(a) and 6(b)]. It already shows that a genuine modal control of the transmission is possible with simple

structures. It could be further improved through an accurate positioning of the quantum source with respect to the SiNW.

III. CONCLUSION

In conclusion, we have coupled nanodiamonds containing negatively charged nitrogen-vacancy centers to silicon nanowires of different sizes. Thanks to hyperspectral experiments, we demonstrate that the bandwidth of the broadband emission from the ND N-V centers can be finely tuned using tailored SiNWs. The quantum character of the photons is conserved after transmission through the SiNWs, enabling a spatial and spectral control on the single-photon emission. Via an original time-resolved approach and extensive 2D and 3D numerical simulations we unveil the role of guided modes in the photodynamics of the quantum emitters and study the contributions of the nanowire modes to the photonic local density of states. We find that, depending on the emission wavelength, on the ND N-V center's position, as well as on the orientation of the quantum emitter dipole transition moment, the coupling efficiency to the individual modes can be controlled to a high degree. We finally show that SiNWs can be used to filter single photons by their wavelength, and that it is furthermore possible to tailor the system such that single photons can be selected as a function of the associated emitter orientation.

Our study demonstrates the high potential of crystalline silicon nanowires as functional and low-loss nanochannels for quantum nanophotonics. Their rich modal landscape offers a tool for genuine modal engineering, enabling spectral sorting and emitter-orientation selection in the absolute single-photon regime. It opens the way to the coupling and control of indistinguishable sources of photons for the development of quantum optical devices at the nanoscale. We emphasize that the SiNWs represent a totally unoptimized model system and we foresee that the single-photon modal engineering by high-index dielectric nanostructures demonstrated here can be strongly optimized using numerical design methods like evolutionary optimization or deep-learning-based inverse design [50–53].

IV. MATERIALS AND METHODS

A. Confocal and image plane luminescence acquisitions

The nanodiamonds coupled to Si nanowires have been studied by confocal and image plane luminescence microscopies. A linearly polarized cw excitation laser at $\lambda_L = 532$ nm is focused on the sample with a $\times 100$ high-NA air objective (NA = 0.9). The luminescence is collected through a dichroic mirror (Semrock) centered at $\lambda_L = 550$ nm and a longpass filter centered at $\lambda_L =$

600 nm (Thorlabs). The sample is positioned on an xy piezoscanner. Once the excitation spot is parked at a specific location, the acquisition is performed either on a sensitive EMCCD camera (Andor Ixon 3) with a bandpass filter (Semrock— $\lambda_c = 692 \pm 40$ nm) for the image plane snapshots, or through a 75- μm pinhole on a CCD camera (Andor Newton DU920P-BVF) coupled to a spectrometer (Andor Shamrock 303i) with a 300-grooves-per-mm grating and a longpass filter (Thorlabs— $\lambda_{lp} = 600$ nm). When excitation (in) and acquisition (out) need to be spatially separated on the sample, the pinhole can be moved off axis in a conjugated x - y image plane.

B. Silicon-on-silica substrate fabrication and electron-beam lithography structuration

To be able to perform confocal measurements in our inverted microscope in the transmission configuration, we fabricated our samples on what we call “silicon-on-silica” (SOS) substrates. By thermal oxidation and subsequent oxide removal, in a first step we thin the silicon layer of commercial silicon-on-insulator (SOI) substrates until we reach the target thickness of 90 nm. Via wafer bonding we then combine the thinned SOI with a fused silica substrate. We note that the annealing during the bonding process is limited to temperatures around 200 °C, due to the large mismatch in the thermal expansion coefficients of silicon and silica [27]. In order to obtain good adherence properties, we prepare the SOI surface in a nitrogen plasma. The surface of the fused silica substrate is treated in a chemical-mechanical preparation process. Finally, the silicon substrate and BOX (buried oxide) layer of the former SOI are removed from the bonded wafer via grinding and chemical etching, leaving only the 90 nm silicon layer on the fused silica substrate.

The structuration of these transparent SOS substrates is done in a top-down approach using electron-beam lithography (EBL) and subsequent anisotropic plasma etching, in order to define rectangular Si NWs of different dimensions (the height is constant, defined by the thickness of the SOI silicon layer, which is 90 nm in our case). EBL is done on an approximate 60-nm-thick layer of negative-tone resist (hydrogen silsesquioxane, “HSQ”) with a RAITH 150 writer (electron energy of 30 keV). The resist is developed for 1 min in a solution of 25% tetramethylammonium hydroxide (TMAH). The physical structuration of the silicon over layer is finally done by reactive-ion etching (RIE) in an SF₆/C₄F₈ plasma down to the silica substrate, following *in situ* control [25,26].

We note that approximately 20 nm of developed resist (SiO_x with similar optical properties as SiO₂) remains on the nanowires. We do not observe any major impact of this top layer on the optical properties, which we attribute to its small size and low refractive index. Removal of the residual layer with HF etching resulted in destruction of

the smallest nanowires due to under etching; hence, we decided to leave the SiO_x layer on all nanowires for better comparability. SEM imaging is performed carefully with a very low acceleration voltage, in order to limit electric charging of the isolating surface.

ACKNOWLEDGMENTS






This work is supported by Programme Investissements d’Avenir under the program ANR-11-IDEX-0002-02, reference ANR-10-LABX-0037-NEXT, by the LAAS-CNRS micro and nanotechnologies platform, a member of the French RENATECH network, and by the Agence Nationale de la Recherche (ANR) (Grants No. ANR-19-CE24-0026-HiLight and No. ANR-17-EURE-0002-EIPHI). Calculations were performed using DSI-CCUB resources (Université de Bourgogne) and the massively parallel computing center CALMIP in Toulouse (projects P1107, P20010). M.H., CEMES, and LPCNO acknowledge CNRS and INSA-Toulouse for the Ph.D. grant.

The authors declare no conflicts of interest.

-
- [1] L.-T. Feng, G.-C. Guo, and X.-F. Ren, Progress on integrated quantum photonic sources with silicon, *Adv. Quantum Technol.* **3**, 1900058 (2020).
- [2] P. Lodahl, Quantum-dot based photonic quantum networks, *Quantum Sci. Technol.* **3**, 013001 (2017).
- [3] A. F. Koenderink, Single-photon nanoantennas, *ACS Photonics* **4**, 710 (2017).
- [4] J. Wang, F. Sciarrino, A. Laing, and M. G. Thompson, Integrated photonic quantum technologies, *Nat. Photonics* **14**, 273 (2020).
- [5] R. E. Evans, M. K. Bhaskar, D. D. Sukachev, C. T. Nguyen, A. Sipahigil, M. J. Burek, B. Machielse, G. H. Zhang, A. S. Zibrov, E. Bielejec, H. Park, M. Lončar, and M. D. Lukin, Photon-mediated interactions between quantum emitters in a diamond nanocavity, *Science* **362**, 662 (2018).
- [6] A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park, and M. D. Lukin, Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots, *Nature* **450**, 402 (2007).
- [7] A. Huck, S. Kumar, A. Shakoor, and U. L. Andersen, Controlled Coupling of a Single Nitrogen-Vacancy Center to a Silver Nanowire, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 096801 (2011).
- [8] E. Bermúdez-Ureña, C. Gonzalez-Ballester, M. Geiselmann, R. Marty, I. P. Radko, T. Holmgaard, Y. Alaverdyan, E. Moreno, F. J. García-Vidal, S. I. Bozhevolnyi, and R. Quidant, Coupling of individual quantum emitters to channel plasmons, *Nat. Commun.* **6**, 7883 (2015).
- [9] J. de Torres, P. Ferrand, G. Colas des Francs, and J. Wenger, Coupling emitters and silver nanowires to achieve long-range plasmon-mediated fluorescence energy transfer, *ACS Nano* **10**, 3968 (2016).
- [10] C. Schörner, S. Adhikari, and M. Lippitz, A single-crystalline silver plasmonic circuit for visible quantum emitters, *Nano Lett.* **19**, 3238 (2019).
- [11] S. Kumar, S. K. H. Andersen, and S. I. Bozhevolnyi, Extremely confined gap-plasmon waveguide modes excited by nitrogen-vacancy centers in diamonds, *ACS Photonics* **6**, 23 (2019).
- [12] M. Y. Shalaginov, S. I. Bogdanov, A. S. Lagutchev, A. V. Kildishev, A. Boltasseva, and V. M. Shalaev, On-chip single-layer integration of diamond spins with microwave and plasmonic channels, *ACS Photonics* **7**, 2018 (2020).
- [13] R. Kolesov, B. Grotz, G. Balasubramanian, R. J. Stöhr, A. A. L. Nicolet, P. R. Hemmer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, Wave-particle duality of single surface plasmon polaritons, *Nat. Phys.* **5**, 470 (2009).
- [14] A. Cuche, O. Mollet, A. Drezet, and S. Huant, “Deterministic” quantum plasmonics, *Nano Lett.* **10**, 4566 (2010).
- [15] M. S. Tame, K. R. McEnery, Ş. K. Özdemir, J. Lee, S. A. Maier, and M. S. Kim, Quantum plasmonics, *Nat. Phys.* **9**, 329 (2013).
- [16] G. Kewes, M. Schoengen, O. Neitzke, P. Lombardi, R.-S. Schönfeld, G. Mazzamuto, A. W. Schell, J. Probst, J. Wolters, B. Löchel, C. Toninelli, and O. Benson, A realistic fabrication and design concept for quantum gates based on single emitters integrated in plasmonic-dielectric waveguide structures, *Sci. Rep.* **6**, 28877 (2016).
- [17] H. Siampour, S. Kumar, and S. I. Bozhevolnyi, Chip-integrated plasmonic cavity-enhanced single nitrogen-vacancy center emission, *Nanoscale* **9**, 17902 (2017).
- [18] J.-C. Weeber, K. Hammani, G. Colas-des-Francis, A. Bouhelier, J. Arocas, A. Kumar, F. Eloi, S. Buil, X. Quélin, J.-P. Hermier, M. Nasilowski, and B. Dubertret, Colloidal quantum dot integrated light sources for plasmon mediated photonic waveguide excitation, *ACS Photonics* **3**, 844 (2016).
- [19] S. Kumar and S. I. Bozhevolnyi, Excitation of hybrid plasmonic waveguide modes by colloidal quantum dots, *ACS Photonics* **6**, 1587 (2019).
- [20] P. Kolchin, N. Pholchai, M. H. Mikkelsen, J. Oh, S. Ota, M. S. Islam, X. Yin, and X. Zhang, High purcell factor due to coupling of a single emitter to a dielectric slot waveguide, *Nano Lett.* **15**, 464 (2015).
- [21] P. Albella, M. A. Poyli, M. K. Schmidt, S. A. Maier, F. Moreno, J. J. Sáenz, and J. Aizpurua, Low-loss electric and magnetic field-enhanced spectroscopy with sub-wavelength silicon dimers, *J. Phys. Chem. C* **117**, 13573 (2013).
- [22] M. F. Picardi, A. V. Zayats, and F. J. Rodríguez-Fortuño, Amplitude and phase control of guided modes excitation from a single dipole source: Engineering far- and near-field directionality, *Laser Photon. Rev.* **13**, 1900250 (2019).
- [23] A. E. Rugar, C. Dory, S. Aghaeimeibodi, H. Lu, S. Sun, S. D. Mishra, Z.-X. Shen, N. A. Melosh, and J. Vučković, Narrow-linewidth tin-vacancy centers in a diamond waveguide, *ACS Photonics* **7**, 2356 (2020).
- [24] H. Bernien, L. Childress, L. Robledo, M. Markham, D. Twitchen, and R. Hanson, Two-Photon Quantum Interference from Separate Nitrogen Vacancy Centers in Diamond, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 043604 (2012).
- [25] X.-L. Han, G. Larrieu, P.-F. Fazzini, and E. Dubois, Realization of ultra dense arrays of vertical silicon nanowires with defect free surface and perfect anisotropy using a top-down approach, *Microelectron. Eng.* **88**, 2622 (2011).

- [26] Y. Guerfi, F. Carcenac, and G. Larrieu, High resolution HSQ nanopillar arrays with low energy electron beam lithography, *Microelectron. Eng.* **110**, 173 (2013).
- [27] H. Moriceau, F. Fournel, and F. Rieutord, Materials and manufacturing techniques for SOI wafer technology. In O. Kononchuk and B.-Y. Nguyen, editors, *Silicon-on-Insulator (SOI) Technology*, p. 38. Woodhead Publishing, (2014). ISBN 978-0-85709-925-9.
- [28] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevApplied.17.014008> for descriptions of the polarization of the excitation beam, of the saturation curve of the nanodiamonds, and of the simulations of the two-dimensional density of states, signal transfer, photodynamics, and coupling conditions to waveguide modes.
- [29] A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, Y. H. Fu, J. Zhang, and B. Luk'yanchuk, Magnetic light, *Sci. Rep.* **2**, 492 (2012).
- [30] P. R. Wiecha, C. Majorel, C. Girard, A. Arbouet, B. Masenelli, O. Boisron, A. Lecestre, G. Larrieu, V. Paillard, and A. Cuche, Enhancement of electric and magnetic dipole transition of rare-earth-doped thin films tailored by high-index dielectric nanostructures, *Appl. Opt.* **58**, 1682 (2019).
- [31] D. Gérard, J. Wenger, A. Devilez, D. Gachet, B. Stout, N. Bonod, E. Popov, and H. Rigneault, Strong electromagnetic confinement near dielectric microspheres to enhance single-molecule fluorescence, *Opt. Express* **16**, 15297 (2008).
- [32] H. Kallel, A. Arbouet, M. Carrada, G. Ben Assayag, A. Chehaidar, P. Periwal, T. Baron, P. Normand, and V. Paillard, Photoluminescence enhancement of silicon nanocrystals placed in the near field of a silicon nanowire, *Phys. Rev. B* **88**, 081302 (2013).
- [33] Y. H. Fu, A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, Y. F. Yu, and B. Luk'yanchuk, Directional visible light scattering by silicon nanoparticles, *Nat. Commun.* **4**, 1527 (2013).
- [34] P. R. Wiecha, A. Cuche, A. Arbouet, C. Girard, G. Colas des Francs, A. Lecestre, G. Larrieu, F. Fournel, V. Larrey, T. Baron, and V. Paillard, Strongly directional scattering from dielectric nanowires, *ACS Photonics* **4**, 2036 (2017).
- [35] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier, Nonclassical radiation from diamond nanocrystals, *Phys. Rev. A* **64**, 061802 (2001).
- [36] Y. Sonnefraud, A. Cuche, O. Faklaris, J.-P. Boudou, T. Sauvage, J.-F. Roch, F. Treussart, and S. Huant, Diamond nanocrystals hosting single nitrogen-vacancy color centers sorted by photon-correlation near-field microscopy, *Opt. Lett.* **33**, 611 (2008).
- [37] A. Cuche, M. Berthel, U. Kumar, G. Colas des Francs, S. Huant, E. Dujardin, C. Girard, and A. Drezet, Near-field hyperspectral quantum probing of multimodal plasmonic resonators, *Phys. Rev. B* **95**, 121402 (2017).
- [38] U. Kumar, S. Bolisetty, R. Mezzenga, C. Girard, E. Dujardin, and A. Cuche, Single plasmon spatial and spectral sorting on a crystalline two-dimensional plasmonic platform, *Nanoscale* **12**, 13414 (2020).
- [39] C. Girard, Near fields in nanostructures, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1883 (2005).
- [40] O. J. F. Martin, C. Girard, and A. Dereux, Generalized Field Propagator for Electromagnetic Scattering and Light Confinement, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 526 (1995).
- [41] P. R. Wiecha, pyGDM—A python toolkit for full-field electro-dynamical simulations and evolutionary optimization of nanostructures, *Comput. Phys. Commun.* **233**, 167 (2018).
- [42] D. F. Edwards, Silicon (Si)*. In E. D. Palik, editor, *Handbook of Optical Constants of Solids*, p. 547. Academic Press, Burlington, (1997). ISBN 978-0-12-544415-6.
- [43] C. Majorel, C. Girard, A. Cuche, A. Arbouet, and P. R. Wiecha, Quantum theory of near-field optical imaging with rare-earth atomic clusters, *JOSA B* **37**, 1474 (2020).
- [44] J. Barthes, G. Colas des Francs, A. Bouhelier, J.-C. Weeber, and A. Dereux, Purcell factor for a point-like dipolar emitter coupled to a two-dimensional plasmonic waveguide, *Phys. Rev. B* **84**, 073403 (2011).
- [45] G. Colas des Francs, J. Grandidier, S. Massenot, A. Bouhelier, J.-C. Weeber, and A. Dereux, Integrated plasmonic waveguides: A mode solver based on density of states formulation, *Phys. Rev. B* **80**, 115419 (2009).
- [46] O. J. F. Martin and N. B. Piller, Electromagnetic scattering in polarizable backgrounds, *Phys. Rev. E* **58**, 3909 (1998).
- [47] G. Colas des Francs, J. Barthes, A. Bouhelier, J. C. Weeber, A. Dereux, A. Cuche, and C. Girard, Plasmonic purcell factor and coupling efficiency to surface plasmons. Implications for addressing and controlling optical nanosources, *J. Opt.* **18**, 094005 (2016).
- [48] C. Laube, T. Oeckinghaus, J. Lehnert, J. Griebel, W. Knolle, A. Denisenko, A. Kahnt, J. Meijer, J. Wrachtrup, and B. Abel, Controlling the fluorescence properties of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds, *Nanoscale* **11**, 1770 (2019).
- [49] M. Arcari, I. Söllner, A. Javadi, S. Lindskov Hansen, S. Mahmoodian, J. Liu, H. Thyrrstrup, E. H. Lee, J. D. Song, S. Stobbe, and P. Lodahl, Near-Unity Coupling Efficiency of a Quantum Emitter to a Photonic Crystal Waveguide, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 093603 (2014).
- [50] P. R. Wiecha, A. Arbouet, C. Girard, A. Lecestre, G. Larrieu, and V. Paillard, Evolutionary multi-objective optimization of colour pixels based on dielectric nanoantennas, *Nat. Nanotechnol.* **12**, 163 (2017).
- [51] N. J. Dinsdale, P. R. Wiecha, M. Delaney, J. Reynolds, M. Ebert, I. Zeimpekis, D. J. Thomson, G. T. Reed, P. Lalanne, K. Vynck, and O. L. Muskens, Deep learning enabled design of complex transmission matrices for universal optical components. *ACS Photonics*, ASAP, (2021).
- [52] P. R. Wiecha, C. Majorel, C. Girard, A. Cuche, V. Paillard, O. L. Muskens, and A. Arbouet, Design of plasmonic directional antennas via evolutionary optimization, *Opt. Express* **27**, 29069 (2019).
- [53] L. Su, A. Y. Piggott, N. V. Sapra, J. Petykiewicz, and J. Vučković, Inverse design and demonstration of a compact on-chip narrowband three-channel wavelength demultiplexer, *ACS Photonics* **5**, 301 (2018).

Versatile, rapid and robust nano-positioning of single-photon emitters by AFM-nanoxerography

M Humbert^{1,2}, Y Hallez³ , V Larrey⁴, F Fournel⁴, E Palleau¹ , V Paillard² , A Cuche²  and L Ressier¹ 

¹ Université de Toulouse, INSA-UPS-CNRS, LPCNO, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex 4, France

² CEMES-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, UPS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex, France

³ Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

⁴ Université Grenoble Alpes, CEA, LETI, 17 Avenue des Martyrs, F-38000 Grenoble, France

E-mail: laurence.ressier@insa-toulouse.fr

Received 22 November 2021, revised 28 January 2022

Accepted for publication 1 February 2022

Published 28 February 2022



CrossMark

Abstract

Atomic force microscopy (AFM) nanoxerography was successfully used to direct the assembly of colloidal nanodiamonds (NDs) containing nitrogen-vacancy (NV) centres on electrostatically patterned surfaces. This study reveals that the number of deposited NDs can be controlled by tuning the surface potentials of positively charged dots on a negatively charged background written by AFM in a thin PMMA electret film, yielding assemblies down to a unique single-photon emitter with very good selectivity. The mechanisms of the ND directed assembly are attested by numerical simulations. This robust deterministic nano-positioning of quantum emitters thus offers great opportunities for ultimate applications in nanophotonics for quantum technologies.

Supplementary material for this article is available [online](#)

Keywords: quantum nano-optics, single-photon sources, nanodiamonds, nitrogen-vacancy centre, directed assembly, nanoxerography, AFM,

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Single-photon emitters (SPEs) are key building blocks for the engineering and fabrication of innovative devices for quantum technologies [1, 2], and a deterministic positioning of such quantum emitters at nanoscale is required for applications in sensing [3], nanophotonics [4], or quantum communications [5]. Solid-state SPEs such as semiconductor nanocrystals (quantum dots), fluorescent molecules or crystal colour centres (fluorescent point defects) have been extensively studied [6, 7]. The latter, and in particular nitrogen-vacancy (NV) centres in nanodiamonds (NDs) are of interest, due to their optical stability at room temperature with neither photo-blinking nor photo-bleaching [6], and their very long

spin coherence time [8]. Negatively charged nitrogen-vacancy (NV⁻) centres exhibit a narrow zero-phonon line (ZPL) at 637 nm along with a broadband emission spectrum between 600 nm and 800 nm. Recent works have shown that due to their energy level structure, NV⁻ centres can be employed for imaging of magnetic fields or nanoscale magnetometry [9, 10], thermal imaging or thermometry [11, 12] and more quantum experiments [13–15].

However, large-scale nano-positioning of such quantum emitters on a substrate with a fine accuracy, speed, reproducibility, and control on the number of deposited NDs remains a challenge. A few works report on the deterministic positioning of NDs hosting NV⁻ centres, via assembly strategies which include single particle manipulation and parallel

assembly based on self-assembly [16]. Direct manipulation of single NDs using atomic force microscopy (AFM) (in contact mode [17, 18] or pick and place [19]), an optical near-field (NSOM) tip [20, 21], an optical trap [22] or a nanomanipulator inside a scanning electron microscope [23] have demonstrated accurate nano-positioning down to a few tens of nanometers along with the capability of preselecting only single bright NDs with single NV^- centres. However, they show inherent drawbacks such as time consuming experiments, incapacity of parallelising processes and poor selectivity due to surrounding randomly distributed NDs. On the other hand, experimental results of ND self-assembly on a chemically patterned surface [24], via electron beam deposited carbon seeds [25], DNA origami structures [26] or pre-defined inorganic templates [27] pave the way for the fabrication of large-scale template directed assembly of NDs. However, these methods suffer from a lack of precision on the number of single deposited NDs. Finally, direct ionic implantation in bulk diamonds allows for an accurate and large-scale synthesis of NV^- centres, but is limited to diamond-based applications [28, 29].

In this context, one promising technique for the nano-positioning of such quantum emitters is AFM-nanoxerography [30–37]. This technique consists in the electrostatic directed assembly of colloidal nanoparticles (NPs) on charge patterns generated by electrical injection with a polarised AFM tip in a poly(methyl methacrylate) (PMMA) film used as an electret. This approach is very versatile since the desired geometry of charge patterns can be easily modified and implemented in a script guiding the AFM tip movement. Nanoxerography allows to realise NP assemblies over a variety of electrets and substrates [30, 31, 36–39]. It can be applied to any kind of charged and/or polarisable colloidal NPs [30, 33, 37], but until now it has not been used to assemble SPEs and NDs specifically. Moreover, whereas this technique has been mostly used for NP assemblies on micrometric patterns, there are few reports on its application to nano-positioning of single colloidal nano-objects [40–42].

This work presents results of directed assembly of colloidal NDs with optically active NV^- centres using AFM-nanoxerography. AFM imaging and Kelvin Force Microscopy (KFM) mapping are used to correlate the geometrical characteristics of the ND assemblies to the local surface potentials of the charge patterns written in the electret thin film. The mechanisms of ND directed assembly are attested by numerical simulations. The optical properties and the photon statistics of NV^- centres on ND assemblies are then probed by confocal microscopy coupled to a temporal intensity correlator. All these experiments are finally combined to evaluate the capabilities of AFM-nanoxerography to control the nano-positioning of single-photon emitters.

2. Experimental

AFM-nanoxerography includes two main steps: charge injection and development. First, positively and/or negatively charged patterns of the desired geometries are written in an

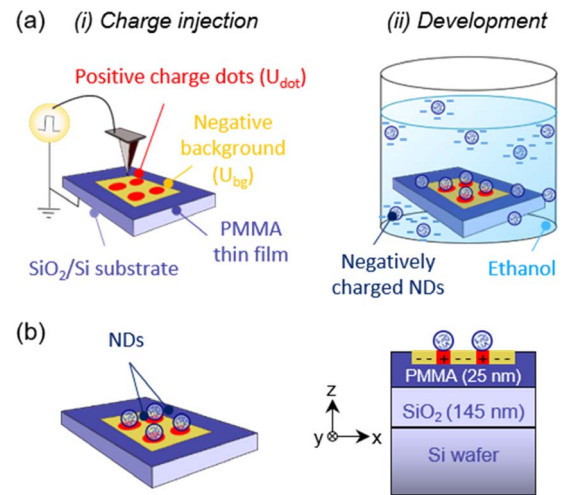


Figure 1. (a) Schematics of the AFM-nanoxerography process used in this study: (i) injection of positive charge dots on a negatively charged background in a PMMA thin film spin-coated on a SiO_2/Si substrate, (ii) development by immersion in a colloidal suspension of negatively charged NDs diluted in ethanol. (b) 3D scheme and cross-section of the sample geometry after the AFM-nanoxerography process.

electret PMMA thin film spin-coated on a conductive substrate, using a polarized AFM tip. Then, the electrostatically patterned surface is immersed in the colloidal dispersion of interest. During this development step, the electrostatic interactions between NPs and charge patterns are driven by the electrophoretic and dielectrophoretic forces. On one hand, the electrophoretic force describes the Coulomb interaction between charged NPs and the electric field generated by charge patterns: charged NPs are attracted (resp. repelled) by charge patterns of opposite (resp. same) polarity. Due to the electrostatic repulsion between charged particles, the electrophoretic force leads to non-compact monolayered NP assemblies. On the other hand, the dielectrophoretic force refers to the interaction between polarizable NPs and the inhomogeneous electrostatic field generated by charge patterns: such NPs are then trapped on charge patterns of both polarities [43]. Under specific experimental conditions, this force leads to compact tri-dimensional (3D) NP assemblies [44, 45].

In the present work, the electrophoretic force has to be dominant in order to control the selective assembly of only a few NDs. We thus used negatively charged colloidal NDs functionalized by carboxylic groups, dispersed in deionised water ($C_0 \approx 2.27 \times 10^{14}$ NDs/ml) purchased from Adamas Nanotechnologies. Such NDs have an average diameter of 40 nm as measured by DLS and 74% of them nominally contain between 1 and 4 NV^- centres. Their nanometric size provides a high spatial localization of NV^- centres in the particles. This commercial ND dispersion was diluted in pure ethanol (at $C_0/100$) for this study. Its electrophoretic mobility is $-5.37 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Figure 1 depicts the specific AFM-nanoxerography process employed for all experiments presented in this work. A double charge injection was performed in 25 nm thick PMMA

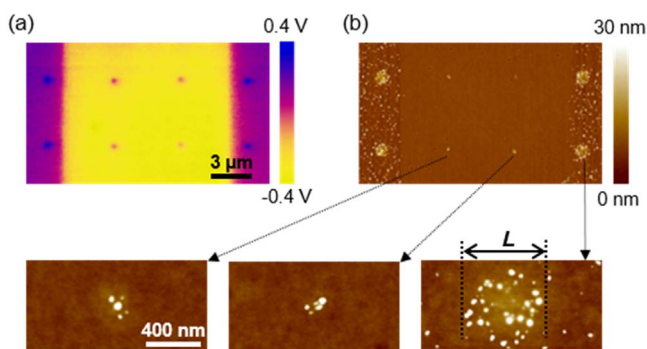


Figure 2. Typical example of ND directed assembly on positively charged dots ($U_{\text{dot}} = +40$ V) over a negatively charged $12 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ background ($U_{\text{bg}} = -30$ V): (a) KFM image of the charge patterns just after AFM charge injection, (b) AFM topography images after development in the ND dispersion. The three insets correspond to zooms-in of ND assemblies on charge dots in and out of the negative background. The parameter L quantifies the average lateral extension of the ND assemblies on charge dots.

(molecular weight of $996\,000 \text{ g mol}^{-1}$) films spin-coated on a SiO_2 (145 nm)/Si substrate: a first injection of a negatively charged background (injection voltage $U_{\text{bg}} < 0$ V) was followed by a second injection of an array of positively charged dots (injection voltage $U_{\text{dot}} > 0$ V) on this background. This double charge injection was performed in air under ambient conditions (temperature of 21°C , relative humidity of 50%) using a highly doped silicon AFM tip with an apex of 10 nm. The width and frequency of the voltage pulses applied to the AFM tip were 1 ms and 50 Hz respectively with a 500 ms injection duration per charge dot. The tip velocity was fixed at $10 \mu\text{m s}^{-1}$. The duration of the charge injection step depends on the size of the background and the number of charge dots. It typically lasts 1 min for a $10 \mu\text{m}$ square background and 10 s for 10 charge dots. The surface potential of the charge dots was quantified just after charge injection by Amplitude Modulation Kelvin Force Microscopy performed in air using the same instrument and probe, at a lift height of 50 nm. Note that, if the repulsive background surface needs to be larger (typically patterned areas superior to $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, or even the whole substrate surface), electrical microcontact printing [46] or charge injection using a simple aluminium foil as electrode [47] can be respectively applied instead of AFM charge injection.

Second, the development step was carried out by immersing the electrostatically patterned surface during 30 s in the dispersion of NDs diluted in ethanol followed by a rinsing during 10 s in pure ethanol with a gentle agitation. No particular drying was required as ethanol simply evaporates afterwards. Contrary to the sequential charge injection, the development step is parallel and its duration does not depend on the number of charge dots.

3. Results and discussion

Figure 2 presents a typical example of ND assembly by AFM-nanoxerography using the protocol mentioned above. In this

case, a $12 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ rectangular pattern negatively charged with $U_{\text{bg}} = -30$ V was superimposed by an array of 8 positive charge dots written with $U_{\text{dot}} = +40$ V. The full process (charge injection+development) was rapidly completed in less than 3 min.

In figure 2(a), the KFM observations performed just after charge injection reveal that the full width at half-maximum (FWHM) of the potential above the charge dots on the negative background is about 500 nm and their surface potential is 300 mV higher than that of the negative background. As demonstrated in a previous study, it is worth noting that the quantitative value of the surface potential of the charge dots measured by KFM is under-estimated. This artefact is due to side-capacitance effects induced by the AFM tip cone and the cantilever used for scanning, which lead to an averaging of the surface potential measured on these patterns with the negatively charged surrounding PMMA thin film [48]. KFM observations also evidence that the charge dot FWHM on the negative background is 9% smaller than on the uncharged PMMA.

Topographical AFM images on figure 2(b) show that after development in the ND dispersion, NDs are selectively deposited on each charge dot, independently of their location (inside or outside the negative background). In these specific experimental conditions, about 5 NDs are assembled on dots inside the negative background, with an average lateral extension L of 260 nm. For dots outside the background, the number of assembled NDs is 6 times higher and the lateral extension is increased by a factor 3. Moreover, almost no NDs are detected outside the charge dots on the negative background area while many of them are randomly and non-selectively distributed outside it. These results suggest that the electrophoretic force prevails over the dielectrophoretic one in these experimental conditions: negatively charged NDs were attracted and trapped by the positive charge dots, whereas they were repelled by the negatively charged background.

A clearer picture of the ND assembly mechanism can be obtained with numerical calculations of the electrostatic force exerted on a ND as a function of its position over the charged area, as represented in figure 3. We considered a simulation domain with a single ND modelled as a sphere of radius $a = 20$ nm carrying a constant surface charge density $\sigma_{\text{ND}} = -0.1 \text{ e/nm}^2$ (the method to obtain this value will be detailed later). The ND and solvent dielectric constants were set to $\epsilon_{\text{p}} = 7.6$ and $\epsilon_{\text{s}} = 24.5$, respectively. The substrate surface was located at $z = 0$ nm, and a charge dot of surface potential FWHM = 600 nm was centred at $x = 0$ nm, with x , y , z axes defined as depicted in figure 1(b). Figure 3(a) presents the surface charge density profile used to model the positive charge dot and the negative background, on the basis of the KFM surface potential measurements for $U_{\text{dot}} = +60$ V (see supplementary information (available online at stacks.iop.org/NANO/33/215301/mmedia) for the potential-charge conversion). It ranges from $\sigma_{\text{bg}} = -0.0127 \text{ e/nm}^2$ outside the dot to $\sigma_{\text{dot}} = +0.0045 \text{ e/nm}^2$ at the centre of the dot. Note that obtaining a surface potential FWHM of 600 nm requires a surface charge FWHM of about 950 nm for the present values of σ_{bg} and σ_{dot} . The electrostatic field

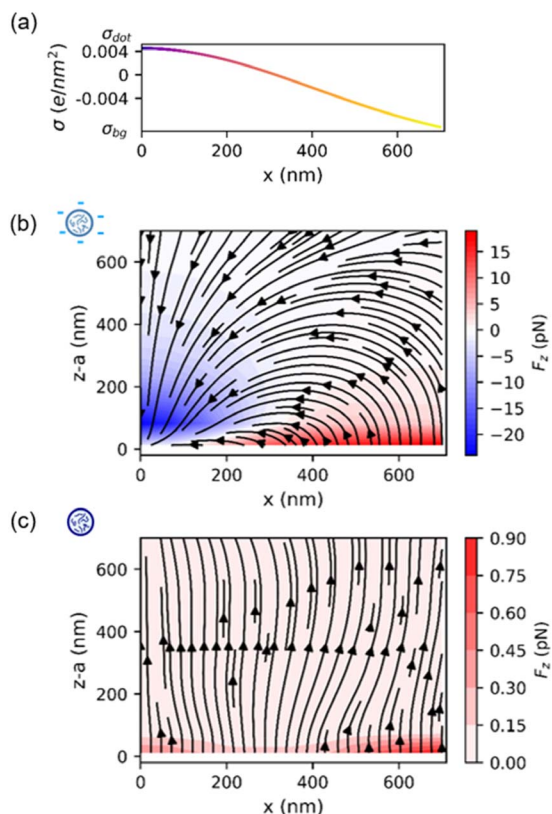


Figure 3. Force field (streamlines) exerted on a ND above the substrate located at $z = 0$ nm. The positive charge dot is centered at $x = 0$ nm and has a surface potential FWHM of 600 nm. The intensity of the electrostatic force normal to the substrate is given by the colormap: (a) surface charge density profile σ_{dot} used to model the positive charge dot and the negative background, force along the z axis on (b) a negatively charged ND ($\sigma_{ND} = -0.1$ e/nm²) and (c) a neutral ND.

generated by the positive charge dot and the negative background was computed as a solution of the coupled Poisson-Boltzmann (PB) equation in the solvent and Laplace equation in the ND. The Debye length was set to $\kappa^{-1} = 2$ μ m so the suspension is close to the salt-free limit ($\kappa a = 0.01$) and results are independent of the salt concentration considered. The force field in figure 3(b) confirms that negatively charged NDs are repelled by the negatively charged background and attracted by the positive charge dot. In the conditions investigated here, the order of magnitude of the attractive electrostatic force can be as high as 25 pN and the repulsive interaction above the background is about 15 pN. Due to the solution method, this force contains both electrophoretic and dielectrophoretic effects. The contribution of the latter can be discussed with calculations for uncharged NDs, as shown in figure 3(c). In this case, the maximum force is about 1 pN and it is repulsive both over the negative background and over the positive dot. The leading order contribution to the dielectrophoretic force is proportional to $CM \nabla(E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)$, where the Clausius-Mossotti factor $CM = (\epsilon_p - \epsilon_s) / (\epsilon_p + 2\epsilon_s)$ is negative here. Non-linear screening in the solvent induces a non-linear decrease of the potential field intensity away from charged interfaces, so $|E_z|$ is maximum near the substrate for both positively and negatively charged

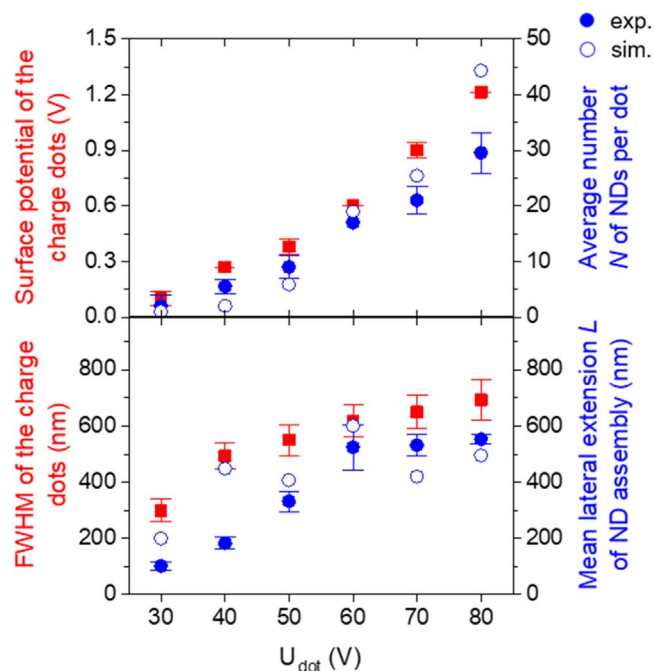


Figure 4. Characteristics of charge dots and resulting ND assemblies depending on dot injection voltage U_{dot} . Dots were written over a negatively charged background at $U_{bg} = -30$ V. The surface potential and FWHM of charge dots measured by KFM are indicated on the left axis (red squares). The average number N of assembled NDs per dot and the mean lateral extension L of ND assemblies are plotted on the right axis (blue disks for experimental data, blue circles for simulations). The number N of NDs is related to the surface potential of charge dots (upper panel), while the lateral extension L of an assembly is correlated to the FWHM of charge dots (lower panel).

interfaces. This induces a repulsive ND-substrate dielectrophoretic interaction. Gradients of potential in the lateral directions also exist due to the gradient in surface charge density, and they also induce maxima in the E_x^2 and E_y^2 fields near the interface, in the region where σ varies. From figure 3(b), this contribution seems to be small compared to the first one. Simulations thus confirm that the assembly process is largely dominated by direct electrophoretic effects. Dielectrophoresis plays a minor role here, which is essentially to help repel NDs from the background. Simulations thus confirm that the double charge injection allows to obtain a very selective directed assembly of charged NDs on charge dots.

Experiments similar to those reported above were performed by varying the amplitude U_{dot} of the voltage pulses used to write the charge dots from +10 V to +80 V, combined with a background $U_{bg} = -30$ V. Figure 4 quantifies the impact of U_{dot} on both the generated charge dots (left axis—red squares) and the subsequent ND assemblies on them (right axis—blue disks). Error bars indicate the standard deviation of experimental data obtained on 4 different dots applying the same injection configuration.

Increasing U_{dot} leads to both higher surface potentials (from +100 mV to +1.2 V) and higher FWHM (from 300 nm to 690 nm) of the charge dots measured by KFM, in

agreement with previous studies [31]. Furthermore, there is a threshold voltage $U_{\text{dot}} = +30$ V below which there is no ND assembly. Consequently, the average experimental number of trapped NDs per dot increases with U_{dot} , varying close to unity (2 on average) to 30. As a result, the experimental lateral extension of ND assemblies also increases with U_{dot} (from $L = 102$ nm to 552 nm). It originates from both the increasing lateral charge extension of the charge dots and the electrostatic repulsion in-between NDs. It is worth noting that the experimental lateral extension of ND assemblies remains smaller than the corresponding FWHM of charge dots. In the [$U_{\text{bg}} = -30$ V; $U_{\text{dot}} = +30$ V] charging configuration corresponding to an assembly close to single ND, the precision on the spatial positioning of the ND (corresponding to $L/2$) is of about 50 nm.

Figure 4 also shows results of Particle-Field Brownian dynamics simulations using many-body force fields computed on the fly with the PB/Laplace equations to confirm these tendencies. To this end, between 20 and 40 spheres of diameter 40 nm were released in a domain of width 1000 to 2000 nm, height 500 nm, and depth 80 nm, with a single charge dot located as described in figure 3. Surface charge profiles were designed to mimic the surface potential and FWHM of charge dots written with U_{dot} between +30 V and +80 V on a background written with $U_{\text{bg}} = -30$ V, as described in supplementary information. Real NDs are not spherical and electrostatic interactions are very long-ranged, so their charge cannot be measured easily from their electrophoretic mobility. The ND surface charge density was therefore inferred empirically so the number of assembled NDs in the simulation of the $U_{\text{dot}} = +60$ V case matched the corresponding experimental value. The unique value $\sigma_{\text{ND}} = -0.1\text{e}/\text{nm}^2$ thus obtained was then used in every other simulation for different values of U_{dot} . The number of assembled NDs per dot predicted by simulations is reported in the upper panel of figure 4. Details concerning the precise evaluation of this number are given as supplementary information. Although the $U_{\text{dot}} = +60$ V case was matched to experiments by tuning the ND surface charge density σ_{ND} for the reasons explained above, a good agreement between simulations and experiments is observed for the full range of U_{dot} investigated using this unique value of σ_{ND} . The lateral extension L of the ND assembly in the simulations is also reported in the lower panel of figure 4. It is in quite good agreement with experimental data for the full range of injection voltages. An important point is the confirmation that L is slightly smaller than the FWHM of the charge dots, which ensures a good localization of the assembly process. Simulations thus allow to test without ambiguity the role of the dot charge alone, with all other parameters maintained fixed, and they clearly confirm the experimental observations of an increase of the number of trapped NDs per dot and of the lateral extension of ND assemblies when the dot charge is increased. They also confirm the possibility to capture a single ND at a precise location on the substrate by tuning the dot charge distribution.

Figure 5 presents typical AFM topographical images and corresponding confocal photoluminescence (PL) microscopy

images of ND assemblies obtained by varying both U_{bg} (from -30 V to -70 V) and U_{dot} (from $+40$ V to $+80$ V). Charge patterns were composed of 10×10 positive charge dots (spaced-out by $5 \mu\text{m}$) superimposed on 3×3 negative squares ($14 \times 14 \mu\text{m}^2$) with varying injection voltage combinations. Such double charge injection lasted 19 min. Confocal PL microscopy observations were carried out with a linearly polarized $\lambda_{\text{L}} = 532$ nm continuous wave excitation laser. The laser was focused on the sample with a 0.9 NA air objective (magnification $\times 100$), with a power density of 0.197 MW cm^{-2} . A long-pass filter at $\lambda = 600$ nm was used to collect preferentially the luminescence from NV^- centres whose emission spectrum ranges between 600 and 800 nm [49]. Figure 5(a) shows the global AFM-topography after development: the array of ND assemblies is positioned on fairly clean squares that distinguish from surrounding areas of uncharged PMMA. Figure 5(b) topography (top, indicated by a yellow border) and PL (bottom) maps focus on the edge of two adjacent squares to emphasize the repulsive effect of negatively charged backgrounds and the selectivity improvement. Figures 5(c), (d) topography (top) and PL (bottom) images isolate dots with two different injection configurations: [-50 V; $+40$ V] (blue border) in (c), and [-70 V; $+60$ V] (green border) in (d). As expected from the previous results illustrated in figure 2, it confirms that, in these double injection configurations, higher selectivity with less assembled NDs per dot are obtained compared to experiments featuring injection of single charge dots with the same injection voltages. This is corroborated by the excellent signal to noise ratio on confocal PL scans with clearly isolated optical spots. Finally, topography and PL maps from figures 5(b)–(d) are in good agreement with each other, showing the optical signal of NV^- centres of locally trapped NDs.

The quantitative analysis of all the ND assemblies depicted in figure 5(a) is summarized in figure 6. The average number N of NDs and the lateral extension L of ND assemblies obtained by combining dots with U_{dot} from +30 V to +70 V and backgrounds with U_{bg} from -30 V to -70 V are plotted. Depending on the configuration, N ranges from 0 (no assembly) to 21 and the mean lateral extension of ND assemblies goes from 0 to 550 nm. For a fixed U_{dot} value both N and L decrease when increasing U_{bg} . When both amplitudes of charge dots and background injection voltages are modified in the same proportion, the average number of NDs remain constant, e.g. for $U_{\text{bg}/\text{dot}} = \pm 30$ V, ± 50 V, ± 70 V (close to single ND). Other configurations lead to comparable assembly characteristics: $U_{\text{bg}/\text{dot}}$ couples [-30 V; $+40$ V] and [-50 V; $+60$ V] with 5 NDs, [-30 V; $+50$ V] and [-50 V; $+70$ V] with 8 NDs, or [-50 V; $+40$ V] and [-70 V; $+60$ V] with 1 ND.

Furthermore, for the combination [-70 V; $+30$ V], no ND assembly is observed which means that the surface potential of charge dots is not sufficient to trap NDs. Finally, for $|U_{\text{bg}}| < 30$ V, benefits of a repulsive background are negligible regarding the selectivity, whereas in the $|U_{\text{bg}}| > 70$ V case its surface potential is so high that charge dots of any injection voltages U_{dot} cannot generate an electrophoretic force large enough to attract NDs on dots.

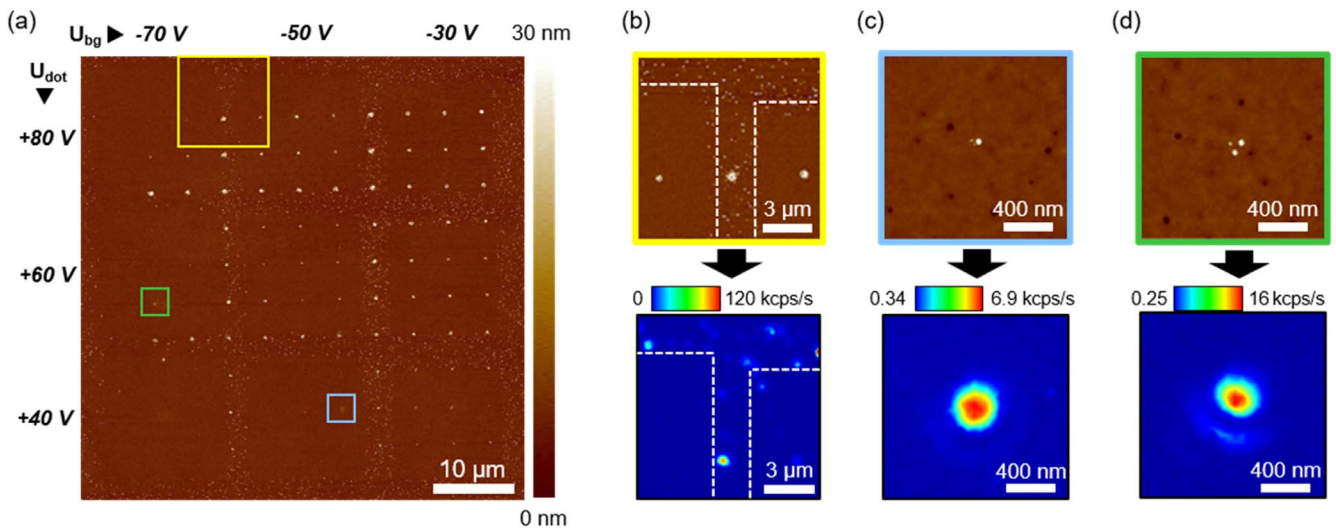


Figure 5. Topographical and optical characterizations of ND assemblies obtained by AFM-nanoxerography using various $[U_{bg}; U_{dot}]$ configurations: (a) Global AFM-topography image of the sample. The background injection voltage U_{bg} decreases from left to right, and the injection voltage of charge dots U_{dot} decreases from top to bottom. (b)–(d) AFM-topography images (top) and associated PL intensity images (bottom) for different zoom-in areas of (a), (b) in and out of negatively charged square patterns indicated by dashed lines (yellow-bordered area), (c) on a dot with $[-50\text{ V}; +40\text{ V}]$ (blue-bordered area), and (d) on a charge dot with $[-70\text{ V}; +60\text{ V}]$ (green-bordered area).

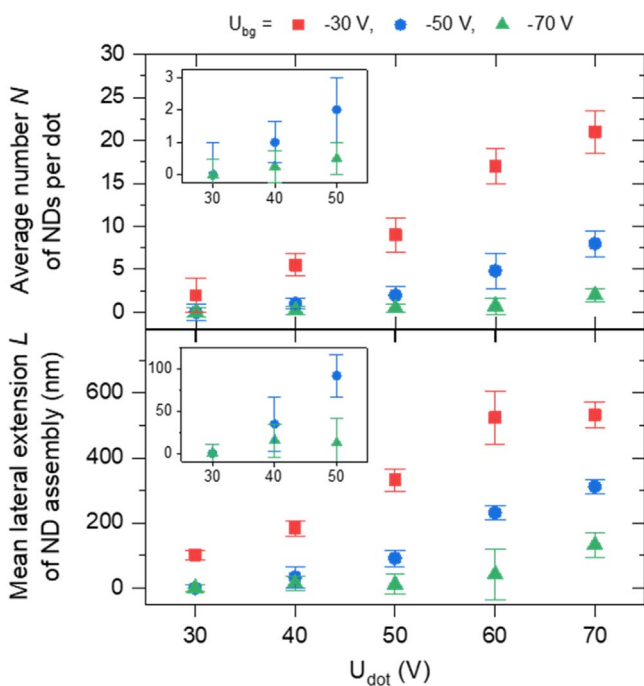


Figure 6. Topographical characteristics of ND assemblies depending of dot injection voltages U_{dot} for different background injection voltages $U_{bg} = -30\text{ V}$ (red squares), -50 V (blue disks) and -70 V (green triangles). The data are extracted from AFM images. The average number of NDs is indicated on the upper panel and the mean lateral extension on the bottom one. Zoom-in for configurations with a low number of NDs are presented in inset.

Fluorescence intensities, PL spectra and second-order autocorrelation measurements (performed using a Hanbury Brown and Twiss (HBT) correlator [6]) were systematically recorded from each ND assembly in order to confirm the presence of NV^- centres, to investigate their photodynamics

and optical properties, and finally to unveil their number on each location of the assemblies shown in figure 6.

Figure 7 summarizes the results of assembly optical characterizations depending on the injection configuration. A typical emission spectrum recorded on an assembly of NDs is represented in figure 7(a). The peak at $\lambda=575\text{ nm}$ corresponds to parasitic luminescence from PMMA (see figure S3 in the supplementary information). Figures 7(b)–(d) show $g^{(2)}(\tau)$ functions for some ND assemblies on dots with $U_{bg/dot}$ couples (b) $[-30\text{ V}; +80\text{ V}]$, (c) $[-50\text{ V}; +40\text{ V}]$ and (d) $[-70\text{ V}; +60\text{ V}]$. Note that the three measurements were performed at different incident power in order to keep the integration time reasonable. (b) and (c) cases correspond exactly to dots shown on figures 5(c), (d) on blue and green bordered AFM images respectively. Experimental data (black dots) are fitted (red curve) with an equation stemming from a two or three-level model accounting for the bunching observed in the measurements [49]. The ‘integrated intensity’ (left y axis—red squares) in figure 7(e) stands for the fluorescence intensity integrated on all NDs forming an assembly on a charge dot. Therefore, we take into account the cumulative PL of each luminescent ND and not only the brightest on an assembly. Measurements show that for the same charge background, the PL integrated intensity on assemblies is higher for the highest U_{dot} values. For fixed U_{dot} , it seems that the intensity is reduced by increasing $|U_{bg}|$, considering the standard deviations (reflecting the variable number of emitters hosted in NDs). These results are consistent with tendencies previously reported: higher injection voltages induce higher charged patterns, more attracted NDs and therefore a stronger PL signal. The ‘average number of NV^- centres’ (right y axis—blue circles) in figure 7(e) corresponds to values extracted from time-intensity second-order correlation functions $g^{(2)}(\tau)$ taken on ND assemblies. It is instantly obtained at zero delay, where the autocorrelation function gives $g^{(2)}(0) = 1 - (1/N_{spe})$.

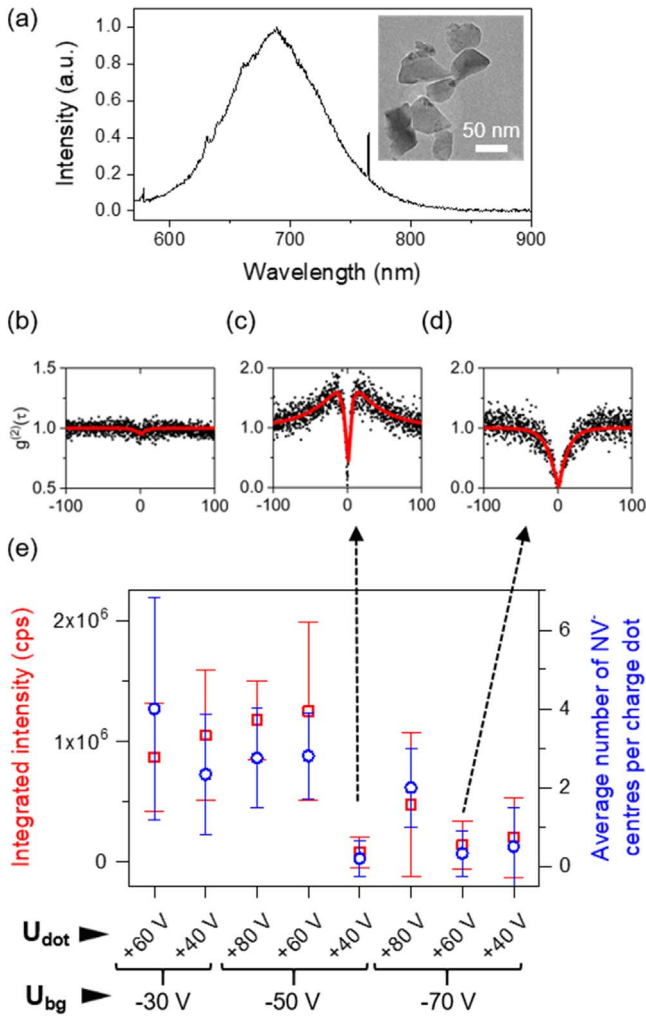


Figure 7. Optical characterization of ND assemblies. (a) Emission spectrum recorded on an assembly of NDs. Inset: Typical Transmission Electron Microscopy (TEM) image of NDs diluted in pure ethanol (at $C_0/100$). (b-d) Time-intensity second-order correlation functions of ND assemblies with (b) $[-30 \text{ V}; +80 \text{ V}]$, (c) $[-50 \text{ V}; +40 \text{ V}]$, (d) $[-70 \text{ V}; +60 \text{ V}]$, where (c), (d) correspond to blue and green bordered assemblies shown in figure 6(c), (d). (e) Fluorescence intensity integrated over dot assembly areas (left axis, red squares) and average number of NV^- centres (right axis, blue circles) depending of the injection configuration $[U_{\text{bg}}; U_{\text{dot}}]$.

N_{spe} stands for the number of single-photon emitters, allowing to count the number of NV centres per dot. Because single NDs can host a variable number of NV^- centres, the measurement of the $g^{(2)}(\tau)$ function is essential to count the real number of single-photon emitters on each ND assembly. All ND assemblies presented here show antibunching at zero delay $g^{(2)}(0) < 1$, confirming the quantum nature of the source. Depending on U_{bg} and U_{dot} combinations, we are able to tune the number of emitters per dot from more than ten (max. 17, in figure 7(b) for the $[-30 \text{ V}; +80 \text{ V}]$ case) to a single one (as in figures 7(c), (d)). In comparison, the time-intensity second-order correlation function on a dot with $U_{\text{dot}} = +80 \text{ V}$ and no repulsive background, not shown here, gives a very dense assembly and result in $g^{(2)}(0) = 0.96$ which is equivalent to 28 emitters. Also, different injection configurations lead to a very

close number of NV centres, as in the examples of figures 7(c), (d) where both assemblies contain 1 emitter.

Standard deviations indicated by error bars in figure 7(d) originate from the uncertainties on the emission statistics of NV centres. The commercial colloidal suspension of NDs contains, as indicated by the supplier, about 74% of luminescent NDs and between 1 and 4 NV centre(s) per ND. Considering the number of NDs we counted in each configuration, we find that a smaller proportion of NDs are luminescent (50% in average). This discrepancy may be explained by the size dispersion of NDs. Transmission Electron Microscopy (TEM) characterization reveal that NDs have a very irregular shape (see the inset of figure 7(a)), and have an average diameter of $48.4 \pm 19.5 \text{ nm}$ corresponding to a 40.2% coefficient of variation. Indeed, it has been reported that the concentration of NV centres strongly depends on the size of NDs [50, 51]. Finally, negative backgrounds with the lowest amplitude $U_{\text{bg}} = -30 \text{ V}$ are less repulsive and lead to less selective assemblies. Consequently, the average numbers of NV centres measured on these dots exhibit larger error bars.

Nevertheless, the injection configuration ($U_{\text{bg/dot}}$) can be modulated according to the targeted average number of emitters to assemble. This demonstrates the possibility to assemble on-demand a ‘statistically controlled’ number of single-photon emitters with a fine control on their position. Indeed, assemblies composed of many emitters allow to study an intense and localised source of light, which might find some interest in the development of bright nano-sources of light. On the other hand, assemblies exhibiting an unique NV^- centre allow to investigate single-photon sources properties, and smooth the path to the fabrication of nano-optical devices in the quantum regime.

4. Conclusion

This work demonstrates that AFM-nanoxerography is an efficient, robust and fast technique to control the nano-positioning of NDs hosting NV^- centres on arrays of interest by the electrophoretic force. The use of a double injection process (attractive dots overlapped by a global repulsive background) permits to get very selective and localized ND assemblies. The average number of assembled NDs can be adjusted by varying the injection voltages of the charge dots and the background. This study proves that single NV^- centres nano-positioned by AFM-nanoxerography exhibit clear photon antibunching $g^{(2)}(0) < 0.5$. Modulating the number of NV^- centres allows to create a light source with particular optical properties, either a classical or either a quantum light source (unique single-photon emitter).

Besides, AFM-nanoxerography is versatile and could further be used to assemble other kinds of colloidal quantum emitters on different types of substrates. In the present case, the use of SiO_2/Si substrates compatible with CMOS technology paves the way to the accurate nano-positioning of single-photon emitters coupled to nanostructures [52, 53]. Such systems may lead to interesting studies of controlled single-photon generation, and engineering of solid-state quantum light sources for integrated quantum technology.

Acknowledgments

This work was supported by Programme Investissements d'Avenir under the program ANR-11-IDEX-0002-02, reference ANR-10-LABX-0037-NEXT, and by the Agence Nationale de la Recherche (ANR) (Grants ANR-19-CE24-0026-HiLight). It was performed using HPC resources from GENCI-CINES/IDRIS (grants A0080911444 and A0110911444) and CALMIP (grant 21BP21039R1). M. Humbert (CEMES and LPCNO) acknowledges CNRS and INSA-Toulouse for her PhD grant.

Data availability statement

All data that support the findings of this study are included within the article (and any supplementary files).

ORCID iDs

Y Hallez  <https://orcid.org/0000-0001-5172-439X>
 E Palleau  <https://orcid.org/0000-0002-9923-4936>
 V Paillard  <https://orcid.org/0000-0002-9085-0396>
 A Cuche  <https://orcid.org/0000-0002-1851-9578>
 L Ressler  <https://orcid.org/0000-0003-1343-0117>

References

- [1] Wang J, Sciarrino F, Laing A and Thompson M G 2019 Integrated photonic quantum technologies *Nat. Photonics* **14** 273–84
- [2] Bhaumik A, Sachan R and Narayan J 2019 Tunable charge states of nitrogen-vacancy centers in diamond for ultrafast quantum devices *Carbon* **142** 662–72
- [3] Radtke M, Bernardi E, Slablab A, Nelz R and Neu E 2019 Nanoscale sensing based on nitrogen vacancy centers in single crystal diamond and nanodiamonds: achievements and challenges *Nano Futures* **3** 042004
- [4] Uppu R *et al* 2020 Scalable integrated single-photon source *Sci. Adv.* **6** eabc8268
- [5] Evans R E *et al* 2018 Photon-mediated interactions between quantum emitters in a diamond nanocavity *Science* **362** 5
- [6] Lounis B and Orrit M 2005 Single-photon sources *Rep. Prog. Phys.* **68** 1129
- [7] Aharonovich I, Englund D and Toth M 2016 Solid-state single-photon emitters *Nature Photon* **10** 631–41
- [8] Dutt M V G, Childress L, Jiang L, Togan E, Maze J, Jelezko F, Zibrov A S, Hemmer P R and Lukin M D 2007 Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond *Science* **316** 1312–6
- [9] Balasubramanian P, Osterkamp C, Chen Y, Chen X, Teraji T, Wu E, Naydenov B and Jelezko F 2019 dc Magnetometry with engineered nitrogen-vacancy spin ensembles in diamond *Nano Lett.* **19** 6681–6
- [10] Stürmer F M *et al* 2019 Compact integrated magnetometer based on nitrogen-vacancy centres in diamond *Diam. Relat. Mater.* **93** 59–65
- [11] Zhang S-C, Dong Y, Du B, Lin H-B, Li S, Zhu W, Wang G-Z, Chen X-D, Guo G-C and Sun F-W 2021 A robust fiber-based quantum thermometer coupled with nitrogen-vacancy centers *Rev. Sci. Instrum.* **92** 044904
- [12] Singam S K R, Nesladek M and Goovaerts E 2020 Nitrogen-vacancy nanodiamond based local thermometry using frequency-jump modulation *Nanotechnology* **31** 105501
- [13] McCloskey D J, Dontschuk N, Broadway D A, Nadarajah A, Stacey A, Tetienne J-P, Hollenberg L C L, Praver S and Simpson D A 2020 Enhanced widefield quantum sensing with nitrogen-vacancy ensembles using diamond nanopillar arrays *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 13421–7
- [14] Radu V, Price J C, Levett S J, Narayanasamy K K, Bateman-Price T D, Wilson P B and Mather M L 2020 Dynamic Quantum sensing of paramagnetic species using nitrogen-vacancy centers in diamond *ACS Sens.* **5** 703–10
- [15] Kumar U, Bolisetty S, Mezzenga R, Girard C, Dujardin E and Cuche A 2020 Single plasmon spatial and spectral sorting on a crystalline two-dimensional plasmonic platform *Nanoscale* **12** 13414–20
- [16] Jacobs H O, Campbell S A and Steward M G 2002 Approaching nanoxerography: the use of electrostatic forces to position nanoparticles with 100 nm scale resolution *Adv. Mater.* **14** 1553–7
- [17] Bermúdez-Ureña E *et al* 2015 Coupling of individual quantum emitters to channel plasmons *Nat. Commun.* **6** 7883
- [18] Huck A, Kumar S, Shakoor A and Andersen U L 2011 Controlled coupling of a single nitrogen-vacancy center to a silver nanowire *Phys. Rev. Lett.* **106** 096801
- [19] Schell A W, Kewes G, Schröder T, Wolters J, Aichele T and Benson O 2011 A scanning probe-based pick-and-place procedure for assembly of integrated quantum optical hybrid devices *Rev. Sci. Instrum.* **82** 073709
- [20] Cuche A, Mollet O, Drezet A and Huant S 2010 Deterministic quantum plasmonics *Nano Lett.* **10** 4566–70
- [21] Cuche A, Drezet A, Sonnefraud Y, Faklaris O, Treussart F, Roch J-F and Huant S 2009 Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip *Opt. Express* **17** 19969
- [22] Geiselmann M, Marty R, Renger J, García de Abajo F J and Quidant R 2014 Deterministic optical-near-field-assisted positioning of nitrogen-vacancy centers *Nano Lett.* **14** 1520–5
- [23] van der Sar T, Heeres E C, Dmochowski G M, de Lange G, Robledo L, Oosterkamp T H and Hanson R 2009 Nanopositioning of a diamond nanocrystal containing a single nitrogen-vacancy defect center *Appl. Phys. Lett.* **94** 173104
- [24] Rao S G, Karim A, Schwartz J, Antler N, Schenkel T and Siddiqi I 2014 Directed assembly of nanodiamond nitrogen-vacancy centers on a chemically modified patterned surface *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 12893–900
- [25] Kianinia M, Shimoni O, Bendavid A, Schell A W, Randolph S J, Toth M, Aharonovich I and Lobo C J 2016 Robust, directed assembly of fluorescent nanodiamonds *Nanoscale* **8** 18032–7
- [26] Zhang T 2015 DNA-based self-assembly of fluorescent nanodiamonds *J. Am. Chem. Soc.* **137** 9776–9
- [27] Jiang M 2015 Reusable inorganic templates for electrostatic self-assembly of individual quantum dots, nanodiamonds, and lanthanide-doped nanoparticles *Nano Lett.* **15** 5010–6
- [28] Spinicelli P *et al* 2011 Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of CN –molecules through nanoapertures *New J. Phys.* **13** 025014
- [29] Toyli D M, Weis C D, Fuchs G D, Schenkel T and Awschalom D D 2010 Chip-scale nanofabrication of single spins and spin arrays in diamond *Nano Lett.* **10** 3168–72
- [30] Xing X, Man Z, Bian J, Yin Y, Zhang W and Lu Z 2020 High-resolution combinatorial patterning of functional nanoparticles *Nat. Commun.* **11** 6002
- [31] Ressler L and Le Nader V 2008 Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly *Nanotechnology* **19** 135301

- [32] Palleau E, Sangeetha N M, Viau G, Marty J-D and Ressier L 2011 Coulomb force directed single and binary assembly of nanoparticles from aqueous dispersions by AFM nanoxerography *ACS Nano* **5** 4228–35
- [33] Palleau E and Ressier L 2018 Combinatorial particle patterning by nanoxerography *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801075
- [34] Stemmer A, Ziegler D, Seemann L, Rychen J and Naujoks N 2008 Electric charges and forces in atomic force microscopy and nano-xerography *J. Phys. Conf. Ser.* **142** 012048
- [35] Lim K, Lee J-R, Lee H, Pikhitsa P V, You S, Gyu Woo C, Kim P, Suh K Y and Choi M 2012 Nanoxerography utilizing bipolar charge patterns *Appl. Phys. Lett.* **101** 203106
- [36] Naujoks N and Stemmer A 2005 Micro- and nanoxerography in liquids—controlling pattern definition *Microelectron. Eng.* **78–79** 331–7
- [37] Zafri H, Azougi J, Girshevitz O, Zalevsky Z and Zitoun D 2018 Electron beam patterning for writing of positively charged gold colloidal nanoparticles *J. Nanoparticle Res.* **20** 34
- [38] Tzeng S-D, Lin K-J, Hu J-C, Chen L-J and Gwo S 2006 Templated self-assembly of colloidal nanoparticles controlled by electrostatic nanopatterning on a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ electret *Adv. Mater.* **18** 1147–51
- [39] Rezek B, Stuchlík J, Kočka J and Stemmer A 2005 Persistent microscopic charge patterns in amorphous silicon thin films for guided assembly of colloids *J. Non-Cryst. Solids* **351** 3127–31
- [40] Zhang H, Xing X, Zhu J, Chen T, Zhang Y, Zhang W and Lu Z 2019 Arbitrary gold nanoparticle arrays fabricated through AFM nanoxerography and interfacial seeded growth *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 38347–52
- [41] Moutet P, Sangeetha N M, Ressier L, Vilar-Vidal N, Comesaña M, Ravaine S, Vallée R A L, Gabudean A M, Astilean S and Farcau C 2015 Surface-enhanced spectroscopy on plasmonic oligomers assembled by AFM nanoxerography *Nanoscale* **7** 2009–22
- [42] Moutet P, Lacroix L-M, Robert A, Impéror-Clerc M, Viau G and Ressier L 2015 Directed assembly of single colloidal gold nanowires by AFM nanoxerography *Langmuir* **31** 4106–12
- [43] Palleau E, Sangeetha N M and Ressier L 2011 Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography *Nanotechnology* **22** 325603
- [44] Moutet P, Deram P, Sangeetha N M and Ressier L 2014 Dynamics of dielectrophoretic-force-directed assembly of NaYF_4 colloidal nanocrystals into tunable multilayered micropatterns *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2988–93
- [45] Sangeetha N M, Moutet P, Lagarde D, Sallen G, Urbaszek B, Marie X, Viau G and Ressier L 2013 3D assembly of upconverting NaYF_4 nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags *Nanoscale* **5** 9587
- [46] Jacobs H O and Whitesides G M 2001 Submicrometer patterning of charge in thin-film electrets *Science* **291** 1763–6
- [47] Ma X, Zhao D, Xue M, Wang H and Cao T 2010 Selective discharge of electrostatic charges on electrets using a patterned hydrogel stamp *Angew. Chem.* **122** 5669–72
- [48] Palleau E, Ressier L, Borowik Ł and Mélin T 2010 Numerical simulations for a quantitative analysis of AFM electrostatic nanopatterning on PMMA by Kelvin force microscopy *Nanotechnology* **21** 225706
- [49] Berthel M, Mollet O, Dantelle G, Gacoin T, Huant S and Drezet A 2015 Photophysics of single nitrogen-vacancy centers in diamond nanocrystals *Phys. Rev. B* **91** 035308
- [50] Rabeau J R, Stacey A, Rabeau A, Praver S, Jelezko F, Mirza I and Wrachtrup J 2007 Single nitrogen vacancy centers in chemical vapor deposited diamond nanocrystals *Nano Lett.* **7** 3433–7
- [51] Bolshedvorskii S V *et al* 2017 Single bright NV centers in aggregates of detonation nanodiamonds *Opt. Mater. Express* **7** 4038
- [52] Wiecha P R *et al* 2017 Strongly directional scattering from dielectric nanowires *ACS Photonics* **4** 2036–46
- [53] Koenderink A F 2017 Single-photon nanoantennas *ACS Photonics* **4** 710–22

Résumé

Les nano-structures diélectriques à fort indice de réfraction supportent des modes de résonances optiques de Mie de nature électrique ou magnétique dans le spectre visible. Ces résonances induisent une forte localisation et exaltation du champ électromagnétique au voisinage de ces nano-structures, qui modifient fortement la densité locale d'états photoniques. En conséquence, l'émission de lumière par des émetteurs quantiques positionnés dans le champ proche de telles nano-antennes diélectriques peut alors être modifiée par effet Purcell. Ce sujet de nano-optique est en pleine expansion. Cette approche de couplage émetteur-antenne est en effet essentielle pour le développement et le contrôle de sources de photons uniques à l'échelle nanométrique, ouvrant la voie à de nombreuses applications dans le domaine des technologies quantiques. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de coupler des centres azote-lacune (NV) contenus dans des nanodiamants colloïdaux à des antennes de silicium (matériau diélectrique d'indice de réfraction $n \sim 4$) de dimensions nanométriques, pour contrôler la luminescence de ces émetteurs quantiques à l'échelle du photon unique.

Dans un premier temps, nous avons étudié le filtrage spectral et modal de la propagation de photons émis par des centres NV dispersés aléatoirement à proximité de nano-fils de silicium de différentes sections, confirmant le rôle crucial que joue la position des émetteurs par rapport aux nano-structures. Pour répondre à cette problématique de contrôle du positionnement relatif des émetteurs, nous avons ensuite mis au point un protocole de nanoxérographie par microscopie à force atomique (AFM) permettant de réaliser des assemblages dirigés sélectifs d'un petit nombre contrôlé de nanodiamants (jusqu'à un unique nano-objet) sur un substrat de SiO₂/Si. Finalement, la nanoxérographie-AFM a été adaptée à l'assemblage d'un faible nombre de nanodiamants, jusqu'à l'émetteur unique, dans le gap nanométrique de dimères de silicium élaborés par nanolithographie électronique sur un substrat de type silicium sur isolant (SOI). Cette preuve de principe a démontré la possibilité de contrôler le taux d'émission des centres NV couplés optiquement à des nano-antennes en silicium présentant une géométrie simple.

Les résultats obtenus ont révélé que la nanoxérographie-AFM est une méthode versatile, robuste et rapide permettant de positionner de manière déterministe et reproductible sur une surface micrométrique des émetteurs quantiques à proximité immédiate de nano-antennes diélectriques afin de contrôler leur couplage, et ce à l'échelle du photon unique. Ce travail ouvre la voie à l'élaboration de systèmes couplés plus complexes aux performances optiques optimisées.

Mots-clés : assemblage dirigé électrostatique, nanodiamants, émetteurs de photons uniques, antennes diélectriques à haut indice de réfraction, couplage, effet Purcell

Summary

Nano-structures made of high refractive index dielectric materials support Mie resonances in the visible spectrum. Those electric and magnetic resonances are responsible for a strong localisation and exaltation of the electromagnetic field in the near-field of such structures, hence modifying the photonic local density of states. Therefore, light emission from quantum emitters positioned in the vicinity of such dielectric nano-antennas can be modified by Purcell effect. This topic of nano-optics has become increasingly important. Coupling individual quantum emitters with optical nano-antennas is crucial for the development of single-photon sources at a nanometre scale, paving the way for applications in quantum technologies. In this context, the objective of this thesis is to couple nitrogen-vacancy (NV) centres hosted in colloidal nanodiamonds to silicon (dielectric material with a refractive index $n \sim 4$) nano-antennas to control the luminescence of those emitters at the single-photon level.

First, spectral and modal filtering of propagating photons emitted by NV centres randomly dispersed near silicon nanowires with different sections has been studied, confirming the central importance of emitter's position in relation to nano-structures. To address this issue of controlling the emitters' relative position, we developed an atomic force microscopy (AFM) nanoxerography protocol allowing to carry out directed and selective assemblies composed of a controlled number of nanodiamonds (down to a single nano-object) on a SiO₂/Si substrate. Finally, we used AFM-nanoxerography to assemble a very few nanodiamonds, down to a unique single-photon emitter, in the nanometre-sized gap of silicon dimers fabricated by electron-beam nanolithography on a silicon-on-insulator (SOI) substrate. This proof-of-principle has demonstrated the possibility to control the emission rate of NV centres optically coupled to silicon nano-antennas with a simple geometry.

These results have shown that AFM-nanoxerography is a versatile, robust and quick assembly technique allowing to deterministically position quantum emitters in the immediate proximity of dielectric nano-antennas, in a reproducible manner on a micrometre-sized surface, in order to control their coupling, including in the single-photon regime. This work paves the way to the elaboration of more complex coupled systems with optimized optical performances.

Keywords: electrostatic directed assembly, nanodiamonds, single-photon emitters, high index dielectric nanoantennas, coupling, Purcell effect