



HAL
open science

Centres colorés contrôlés en position dans le nitrure de bore hexagonal pour l'émission de photons uniques cohérents

Clarisse Fournier

► **To cite this version:**

Clarisse Fournier. Centres colorés contrôlés en position dans le nitrure de bore hexagonal pour l'émission de photons uniques cohérents. Physique Quantique [quant-ph]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPAST165 . tel-04435615

HAL Id: tel-04435615

<https://theses.hal.science/tel-04435615>

Submitted on 2 Feb 2024

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.

Centres colorés contrôlés en
position dans le nitrure de bore
hexagonal pour l'émission de
photons uniques cohérents
*Position-controlled color centers in hexagonal boron
nitride as coherent single-photon sources*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 573, Interfaces : matériaux, systèmes, usages (INTERFACES)
Spécialité de doctorat : Physique
Graduate School : Sciences de l'ingénierie et des systèmes
Réfèrent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ)

Thèse préparée dans l'unité de recherche **GEMaC** (Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS),
sous la direction de **Jean-Pierre HERMIER**, Professeur, UVSQ et le co-encadrement de
Aymeric DELTEIL, Chargé de recherche, CNRS

Thèse soutenue à Versailles, le 19 décembre 2023, par

Clarisse FOURNIER

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Alberto AMO GARCIA

Directeur de recherche, CNRS, Université de Lille

Andrea BALOCCHI

Professeur des universités, Université de Toulouse

Carole DIEDERICHS

Maîtresse de conférence HDR, Sorbonne Université

Elsa CASSETTE

Chargée de recherche, CNRS, Université Paris-Saclay

Président

Rapporteur & Examineur

Rapporteur & Examinatrice

Examinatrice

Titre : Centres colorés contrôlés en position dans le nitrure de bore hexagonal pour l'émission de photons uniques cohérents

Mots clés : centres colorés, photons uniques, technologies quantiques, nitrure de bore hexagonal, cohérence temporelle, interférences à deux photons

Résumé : Le traitement optique de l'information quantique nécessite des émetteurs de photons uniques indiscernables. Dans ce cadre, des émetteurs quantiques récemment découverts dans les matériaux 2D offrent de nouvelles perspectives en termes de dispositifs photoniques intégrés. Ainsi, dans le nitrure de bore hexagonal (hBN), une nouvelle famille de centres colorés a l'avantage de posséder une faible dispersion en longueur d'onde. Ces centres émettant dans le bleu ($\lambda \approx 435$ nm) peuvent également être positionnés de manière déterministe. Ces deux qualités sont rares parmi les émetteurs quantiques dans l'état solide et s'ajoutent en outre à des propriétés photophysiques avantageuses. Cette famille d'émetteurs constitue l'objet d'étude principal de cette thèse.

Dans un premier temps, nous détaillons les principales figures de mérite d'un émetteur de photons uniques : brillance, pureté, cohérence temporelle et indiscernabilité. Nous évoquons également les principaux systèmes physiques émettant des photons uniques, afin de contextualiser la caractérisation à suivre des centres colorés bleus dans hBN.

Nous décrivons, dans une deuxième partie, les méthodes expérimentales génériques employées au cours de la thèse en commençant par l'exfoliation mécanique permettant d'obtenir des cristaux de hBN et l'irradiation électronique pour la création des centres colorés. Ceux-ci sont ensuite caractérisés optiquement à l'échelle individuelle au moyen de techniques combinant microscopie confocale, cryogénie, comptage de photons et spectroscopie. Nous détaillons également le traitement des données utilisé pour calculer la fonction d'autocorrélation d'intensité.

Le troisième chapitre est consacré aux mesures

de différentes propriétés photophysiques des centres bleus à l'échelle de l'émetteur individuel, telles que le temps de vie, la pureté, la polarisation et la photostabilité. Nous nous intéressons également au processus de création des centres colorés bleus, en effectuant des mesures de cathodoluminescence *in situ*, complétées par des mesures optiques. La nature microscopique de cette famille de centres colorés est également évoquée. Nous traitons ensuite de l'excitation laser résonante d'un centre bleu. L'étude des corrélations de photons permet d'observer des oscillations de Rabi, et d'en extraire le temps de cohérence de l'émetteur. En outre, ces corrélations donnent accès à la dynamique de la diffusion spectrale prenant place à une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de microsecondes.

Enfin, nous étudions l'indiscernabilité des photons émis par un centre bleu en mesurant les corrélations de photons dans un interféromètre de Hong, Ou et Mandel. Nous mettons en évidence le phénomène d'interférence à deux photons témoignant de l'indiscernabilité partielle des photons émis par le centre coloré. Ce résultat prometteur pourra être améliorée grâce à l'intégration des émetteurs dans des structures photoniques visant à augmenter la collection et diminuer l'impact du déphasage. Les résultats détaillés dans cette thèse démontrent le potentiel de ces centres colorés bleus dans hBN pour des applications dans le domaine de l'information quantique. De futurs développements permettront une meilleure compréhension et un meilleur contrôle de leur dynamique d'émission ainsi que leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques. Ces travaux ouvrent de nouvelles perspectives en termes de photonique quantique avec des matériaux 2D.

Title : Position-controlled color centers in hexagonal boron nitride as coherent single-photon sources

Keywords : color centers, single photon, quantum technologies, hexagonal boron nitride, coherent drive, two-photon interference

Abstract : Optical quantum information processing requires single and indistinguishable photon emitters. In this context, recently discovered quantum emitters in 2D materials offer new perspectives in terms of integrated photonic devices. In hexagonal boron nitride (hBN), a new family of color centers has the advantage of a low wavelength dispersion. These blue-emitting color centers ($\lambda \approx 435$ nm) can also be positioned deterministically. These two qualities are rare among solid-state quantum emitters, and add up to advantageous photophysical properties. This family of emitters is the main focus of this thesis.

First, we detail the main figures of merit of a single-photon emitter : brightness, purity, temporal coherence and indistinguishability. We also discuss the main physical systems emitting single photons, in order to contextualize the following characterization of blue color centers in hBN.

In the second part, we describe the generic experimental methods used during the thesis : mechanical exfoliation to obtain hBN crystals and electron irradiation to create the color centers. The latter are then optically characterized on an individual scale using techniques combining confocal microscopy, cryogenics, photon counting and spectroscopy. Finally, we describe the data processing methods used to calculate the intensity autocorrelation function.

The third chapter is devoted to measurements of various photophysical properties of blue

centers at the scale of individual emitters, such as lifetime, purity, polarization and photostability. We also focus on the creation process of blue color centers, by carrying out *in situ* cathodoluminescence measurements, complemented by optical measurements. The microscopic nature of this family of color centers is also discussed.

We then address the resonant laser excitation of a blue center. The study of photon correlations allows us to observe Rabi oscillations, and to extract the coherence time of the emitter. In addition, these correlations give access to the dynamics of the spectral diffusion taking place on a time scale of a few tenths of microseconds. Finally, we study the indistinguishability of photons emitted by a blue center by measuring photon correlations in a Hong-Ou-Mandel interferometer. We demonstrate two-photon interference, indicating partial indistinguishability of photons emitted by the color center. This promising result could be improved by integrating the emitters into photonic structures designed to increase collection and reduce the impact of dephasing.

The results detailed in this thesis show the potential of this family of blue color centers in hBN as quantum emitters for quantum information applications. With future developments aiming to understand and control their dynamics, as well as to integrate them into optoelectronic devices, our work opens new perspectives for optical quantum information with 2D materials.

Lentement mais sûrement...

Remerciements

Pour commencer, je tiens à remercier Aymeric Delteil, encadrant et co-directeur de cette thèse, pour tout le savoir, toutes les méthodes et les astuces expérimentales qu'il m'a transmis avec enthousiasme. C'est avec beaucoup de pédagogie qu'il a répondu à mes nombreuses questions, pour lesquelles il s'est toujours rendu disponible. C'était également très encourageant de le savoir impatient d'entendre ce que j'avais réussi à faire. Et ensuite, impressionnant de le voir prendre mon résultat et en tirer toujours plus d'informations, en le complétant avec un modèle notamment.

Je remercie de même Jean-Pierre Hermier, qui a co-dirigé cette thèse, tout d'abord pour tous les efforts qu'il a fournis afin que je puisse continuer en thèse dans l'équipe. Toutes les questions pertinentes qu'il m'a posées m'ont permis de mieux comprendre mon sujet. Enfin, son aide et ses encouragements, lorsqu'il le fallait, m'ont permis de continuer. Je suis très contente de vous avoir eu tous les deux comme directeurs de thèse !

Je tiens ensuite à remercier les membres de mon jury, Carole Diederichs, Andrea Balocchi, Elsa Cassette et Alberto Amo, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour leur bienveillance.

Je suis très reconnaissante envers Loïc Rondin, qui lors de mon premier stage en laboratoire m'a introduite à la physique expérimentale et à la recherche, et m'a ainsi offert de nouvelles perspectives dans ce domaine. Je remercie également Jean-Sébastien Lauret de m'avoir encouragée dans cette voie par la suite.

Durant cette thèse, j'ai travaillé avec de très bons échantillons et dispositifs réalisés par Aurélie Pierret et Michael Rosticher au LPENS. Je les remercie pour cette collaboration, ainsi que pour leur volonté de transmettre leur savoir-faire que j'ai particulièrement appréciée.

Au sein du GEMaC, je remercie Julien Barjon pour m'avoir permis d'y effectuer ma thèse, et pour avoir participé et encouragé les études sur cette thématique des centres bleus dans hBN. Merci aussi à Sébastien Roux d'y avoir consacré du temps en s'occupant des manipes au microscope électronique, cela a été un plaisir de collaborer avec lui et les journées d'irradiation sont passées vite à ses côtés. Je tiens également à remercier les différentes personnes qui ont pris le temps de me former : Bruno Berini concernant l'AFM, Rémi Gillet sur la préparation des échantillons en salle grise, et Joseph Scola pour ce qui est des microsoudures. Je remercie aussi le directeur du laboratoire, Alain Lusson, de m'y avoir accueillie, ainsi que l'équipe administrative, composée de Karen Brémond,

Amel Bach et Laurence Turpin, qui a toujours été à l'écoute et prête à aider. De même, je remercie toutes les personnes qui contribuent à faire du GEMaC un laboratoire convivial : Christophe, Gaëlle, Ingrid, Saïd, Marie-Amandine, Vincent et bien d'autres.

Bien sûr, je remercie chaleureusement l'équipe Nanophotonique Quantique de s'être intéressée à mes travaux, notamment lors des réunions d'équipe, mais aussi pour la bienveillance et l'entraide qui y règnent. Merci donc à Stéphanie et Damien pour les bons moments passés en équipe. Merci à Guillaume que j'ai beaucoup apprécié d'avoir à mes côtés pendant ces trois années de thèse. J'ai pu observer son quotidien en tant qu'ingénieur au labo sur des missions très variées et l'appeler au secours à plusieurs reprises. J'espère qu'il continuera de faire rêver les générations futures de doctorants avec ses « petits » plats bien garnis.

J'ai eu la chance de bien m'entendre avec tous les doctorants de l'équipe. Victor et Emilio m'ont permis d'affronter l'isolement dû aux confinements successifs, ainsi que mon premier hiver dans le noir à compter des photons. Merci à Victor pour les nombreuses discussions sur des sujets très variés (de la Physique mais pas que) et merci à Emilio pour les conseils (professionnels mais pas que). Merci à Domitille mon canard d'informaticien durant la rédaction. Son sérieux m'a inspirée et j'espère qu'elle réalisera toutes les expériences d'optique quantique et calculera toutes les équations de Lindblad qu'elle souhaite. Merci à Helmi, sûrement le plus canoniquement truculent d'entre nous. Je lui souhaite une thèse à la hauteur de ses ambitions. Thank you Hien for your « fighting! » they were much appreciated. Thank you Trang for brightening my RER C commute, I wish you the best for your last year!

Merci à tous pour les encouragements durant la rédaction (la « dernière ligne droite » était diablement longue).

J'ai également une pensée pour les stagiaires : Séléna, Théotime, Lilay et Océane dont la présence est venue chaque année rompre la routine de mon doctorat. En particulier, je souhaite à Océane de trouver une thèse qui lui plaît avec de la belle optique quantique à faire, car je sais qu'elle fera tout ce qu'il faudra pour la mettre en évidence.

Je remercie les doctorants des autres équipes pour les quelques moments passés ensemble, en particulier après nos séminaires et aux journées de l'ED.

Je remercie mes amis du M2 Laser, Optique, Matière, leur présence et l'entraide qui régnait dans notre promotion ont été des plus bénéfiques pour moi. Puis, durant la thèse, c'était toujours un plaisir de vous revoir et de discuter de Physique (avec modération).

Plus généralement, un grand merci à tous mes amis, rencontrés au fil des années d'études, qui m'ont permis de m'accrocher. Sur ce point, je remercie Louison qui a été là pour la grande majorité de ma scolarité et de mes études, toujours à m'encourager et à m'offrir son aide. Finalement j'ai fini de rédiger ce manuscrit et on a pu partir à Grenade!

Pour finir, je remercie mes parents pour leur soutien constant à travers mes études (quelles qu'elles aient été) qui m'ont menées jusqu'à cette thèse. Et surtout, je remercie Antonio sans qui je ne serais probablement pas arrivée jusqu'ici. Merci pour tout.

Table des matières

Introduction	1
1 Contexte scientifique et théorie	5
1.1 Propriétés requises des émetteurs pour les applications quantiques	5
1.1.1 Brillance	5
1.1.2 Pureté	6
1.1.3 Système à deux niveaux, excitation et cohérence	8
1.1.4 Indiscernabilité	11
1.2 Tour d’horizon des émetteurs de photons uniques	14
1.2.1 Atomes et ions	14
1.2.2 Sources paramétriques	15
1.2.3 Émetteurs dans les solides	15
Bibliographie	22
2 Techniques expérimentales et traitement des données	29
2.1 Méthode de fabrication des échantillons : l’exfoliation mécanique	30
2.2 Microscope électronique à balayage : irradiations et cathodoluminescence	31
2.2.1 Imagerie MEB	32
2.2.2 Irradiations	32
2.2.3 Cathodoluminescence	33
2.3 Montages expérimentaux principaux : microscopes confocaux	34
2.4 Traitement des données	40
2.4.1 Fonctions d’autocorrélation d’intensité $g^{(2)}(\tau)$	40
2.4.2 Calcul des incertitudes liées au comptage de photons	41
Bibliographie	43
3 Propriétés optiques et génération des centres bleus dans hBN	45
3.1 Propriétés optiques de centres bleus individuels	45
3.1.1 Photophysique d’un émetteur individuel à température ambiante .	46
3.1.2 Dispersion statistique à température ambiante	51
3.1.3 Spectroscopie à température cryogénique de centres individuels . .	53
3.2 Création des centres bleus	54

3.2.1	Choix des paramètres d'irradiation	55
3.2.2	Choix du cristal de hBN et structure du défaut	59
	Bibliographie	66
4	Excitation résonante d'un centre bleu dans hBN	69
4.1	Montage expérimental	70
4.2	Excitation résonante du centre coloré	72
4.3	Corrélations de photons au second ordre aux temps courts	75
4.4	Corrélations de photons au second ordre aux temps longs	78
4.5	Excitation résonante en régime impulsionnel	81
	Bibliographie	83
5	Interférences à deux photons avec un centre bleu dans hBN	87
5.1	Montage expérimental	87
5.2	Interférences à deux photons	90
5.3	Temps de cohérence de l'émetteur	94
	Bibliographie	98
	Conclusion et perspectives	101

Introduction

L'information quantique et ses applications, les technologies quantiques, sont un domaine en pleine effervescence, qui a donné lieu à une multitude d'études scientifiques, mais aussi à un engouement sociétal autour de leur existence future.

En 2001, Knill, Laflamme et Milburn ont proposé une implémentation optique du traitement quantique de l'information. Plus précisément, leur méthode ne requiert que des éléments optiques linéaires (notamment des lames séparatrice et des contrôleurs de phase) et des sources de photons uniques indiscernables. Cette nouvelle possibilité d'applications des émetteurs quantiques s'est ajoutée aux communications quantiques, et a renforcé l'intérêt pour l'intégration contrôlée de sources de photons uniques dans des circuits optiques à l'état solide.

Il existe une grande variété d'émetteurs de photons uniques. On distingue notamment les atomes et ions piégés et les atomes artificiels. Les atomes et ions piégés ont l'avantage d'être fondamentalement des systèmes identiques, et le piégeage permet de réduire drastiquement les processus de décohérence, qui constituent une limite fondamentale aux applications dans le domaine du traitement quantique de l'information. Cependant, c'est précisément ce dispositif de piégeage, encombrant et complexe, qui est un frein à la généralisation de leur utilisation en tant que sources de photons uniques.

Les atomes artificiels, d'autre part, désignent des émetteurs dans l'état solide ayant des niveaux d'énergie discrets comme ceux des atomes. Ils peuvent être constitués de structures semi-conductrices de dimensions nanométriques, les boîtes quantiques, obtenues par synthèse chimique ou par voie physique comme l'épitaxie par jet moléculaire. Il peut aussi s'agir de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels,...) dans une matrice cristalline. On parle alors de centres colorés. Pour ces derniers, en raison de leur piégeage naturel, leur intégration dans divers dispositifs optoélectroniques et leur miniaturisation sont beaucoup plus facilement réalisables que pour les atomes. Toutefois, l'environnement cristallin induit de multiples processus de décohérence. Afin de comprendre les mécanismes sous-jacents à cette détérioration de la cohérence, de nombreuses études fondamentales allant bien au-delà du simple souci d'optimisation sont menées, contribuant à une compréhension générale croissante des interactions lumière-matière dans les solides.

Récemment, des émetteurs de photons uniques ont été découverts dans certains matériaux bidimensionnels. Ils bénéficient alors des multiples techniques d'intégration développées depuis une dizaine d'années pour ce type de matériaux. Le développement de

dispositifs peut s'effectuer de manière originale, sous forme d'hétérostructures de couches atomiques, laissant envisager des perspectives de miniaturisation atteignant de nouveaux records.

C'est dans ce cadre que j'ai débuté ma thèse, qui a porté sur une nouvelle famille de centres colorés dans le nitrure de bore hexagonal (hBN) étudiée au GEMaC. Les intérêts de cette nouvelle thématique développée à l'interface entre deux équipes, l'une spécialisée dans l'étude de matériaux cristallins à grande bande interdite et l'autre dans l'optique quantique des nanostructures semi-conductrices, sont multiples. Tout d'abord, hBN est un matériau 2D pouvant bénéficier des techniques de fabrication développées spécifiquement pour ce type de cristaux. De plus, les centres colorés dans hBN sont reconnus pour leur propriétés photophysiques avantageuses. Enfin, cette nouvelle famille de centres colorés émettant dans le bleu a deux spécificités : il est possible de positionner de façon contrôlée ces centres par irradiation électronique, et leur longueur d'onde est reproductible.

Ce système physique découvert très récemment, nécessitait des études approfondies pour pouvoir évaluer ses propriétés et son potentiel applicatif. Les deux spécificités citées ci-dessus sont particulièrement recherchées dans le contexte des technologies quantiques, et plus précisément des émetteurs de photons uniques indiscernables intégrés dans des dispositifs. Nous avons donc orienté les premières études vers la caractérisation des propriétés nécessaires à une source de photons uniques indiscernables. Toutefois, nous avons également accordé une attention particulière à certains phénomènes plus fondamentaux, tels que le processus de création des centres colorés et la diffusion spectrale de leur spectre d'émission.

Les résultats obtenus sur ces différents aspects font l'objet de ce manuscrit, dont le plan est le suivant.

Le chapitre 1 définit les différentes figures de mérite d'un émetteur de photons uniques : la brillance, la pureté, la cohérence et l'indiscernabilité. Nous évoquons également le contrôle de la position spatiale et la reproductibilité de la longueur d'onde des émetteurs dans des perspectives d'intégration à plus grande échelle. Une fois cette base de comparaison établie, nous présentons un panorama des différents émetteurs de photons uniques. Nous abordons le cas des atomes, des sources paramétriques et enfin des émetteurs dans les solides.

Le chapitre 2 décrit les méthodes dont nous nous sommes couramment servis au cours de cette thèse. Nous exposons tout d'abord le principe de l'exfoliation mécanique, qui permet d'obtenir des cristaux de hBN, et celui de l'irradiation électronique, qui permet de créer les centres colorés. Nous détaillons ensuite les différentes techniques de caractérisation optique de ces émetteurs à l'échelle individuelle : la microscopie confocale (à température ambiante ou cryogénique), le comptage de photons et la spectroscopie. Enfin, nous commentons les méthodes de traitement des données utilisées pour calculer la fonction d'autocorrélation d'intensité.

Le chapitre 3 expose, dans un premier temps, les résultats des mesures réalisées pour

connaître les propriétés photophysiques de centres bleus individuels et leur dispersion statistique, ainsi que l'analyse du spectre d'émission à température cryogénique. Dans un deuxième temps, nous nous intéressons au processus de création des centres bleus en effectuant des mesures de cathodoluminescence *in situ*, complétées par des mesures optiques. La structure microscopique du centre coloré est également explorée.

Le chapitre 4 traite de l'excitation laser résonante d'un centre bleu. Sous ce régime d'excitation, nous observons des oscillations de Rabi lors des mesures de corrélations de photons, dont nous pouvons extraire le temps de cohérence de l'émetteur en modélisant soigneusement l'émission. L'analyse des corrélations de photons donne également accès au temps caractéristique de la diffusion spectrale à laquelle notre émetteur est sujet.

Dans le chapitre 5, nous étudions l'indiscernabilité des photons émis par un centre bleu en mesurant les corrélations de photons dans un interféromètre de Hong, Ou et Mandel. Nous observons des interférences à deux photons dont la visibilité indique le degré d'indiscernabilité des photons. Nous avons aussi pu extraire de cette mesure le temps de cohérence du centre coloré sous excitation non-résonante.

Le manuscrit s'achève sur une conclusion générale et les perspectives ouvertes par ces travaux.

Chapitre 1

Contexte scientifique et théorie

Introduction

Une multitude de systèmes physiques peuvent être qualifiés d'émetteurs de photons uniques, ou d'émetteurs quantiques. Afin de pouvoir les comparer et identifier leurs avantages et leurs limitations, la première partie de ce chapitre est dédiée aux différentes figures de mérite d'un émetteur de photons uniques. Les concepts fondamentaux associés sont expliqués, et les techniques expérimentales permettant de les évaluer sont exposées. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous passons en revue plusieurs systèmes émettant des photons uniques. Nous évoquons notamment la façon dont ils peuvent être manipulés ou intégrés, et les éventuelles applications pouvant en faire usage. Cette partie a pour but de mettre en contexte les travaux réalisés durant cette thèse.

1.1 Propriétés requises des émetteurs pour les applications quantiques

Pour répondre aux exigences des applications en information quantique, les émetteurs de photons uniques doivent satisfaire diverses conditions que nous énumérons dans cette partie.

1.1.1 Brilliance

La brillance est le taux maximal auquel les photons uniques peuvent être émis et collectés. Cette propriété dépend de l'émetteur, mais aussi de l'efficacité de collection.

En ce qui concerne l'émetteur, le taux d'émission spontanée Γ_{sp} est donné par la règle d'or de Fermi.

Il faut également prendre en compte le fait que, pour certaines applications, seuls les photons cohérents provenant de la raie à zéro phonon (*zero phonon line*, *ZPL*) sont

exploitables. Ainsi, la répartition de l'émission entre la ZPL et les phonons peut aussi impacter la brillance de l'émetteur, si on ne comptabilise que les photons effectivement utilisables.

L'efficacité de collection comprend la transmission du montage optique ainsi que l'efficacité d'extraction des photons uniques depuis l'émetteur. En effet, la direction d'émission dépend de l'environnement de l'émetteur. Dans de nombreux cas, les photons ne sont pas majoritairement émis en direction de l'objectif de collection. Il est donc généralement intéressant d'intégrer l'émetteur dans une structure photonique (par exemple, un guide d'onde ou une cavité), afin de contrôler et d'optimiser le diagramme de rayonnement de la source.

Une cavité ou un résonateur plasmonique peuvent être également couplés à l'émetteur. La modification locale du champ électromagnétique grâce à ce couplage permet alors d'accélérer le taux d'émission spontanée (effet Purcell). Cela a pour effet d'augmenter la brillance, mais également d'améliorer la cohérence de l'émetteur (voir section 1.1.3).

Expérimentalement, l'étude d'émetteurs de photons uniques requiert de mesurer des coïncidences à deux photons. La durée de telles mesures dépend quadratiquement du taux de comptage. La brillance a donc un impact crucial sur la durée nécessaire, voire la faisabilité, des mesures de coïncidences.

1.1.2 Pureté

1.1.2.1 Définition

La pureté quantifie la probabilité pour une source d'émettre plusieurs photons à la fois. Cette propriété indique à quel point la source est un bon émetteur de photons uniques.

La fonction de corrélation au second ordre $g^{(2)}$ permet d'étudier la statistique des photons émis par une source. Cette fonction est définie dans le cadre classique comme [1] :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t)E^*(t+\tau)E(t)E(t+\tau) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle^2} = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (1.1)$$

où τ est le délai par rapport au temps t , $E(t)$ est le champ électrique, $I(t)$ est l'intensité, $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne temporelle, et l'on a supposé une position fixe des détecteurs justifiant l'absence de dépendance spatiale de l'expression.

D'après l'inégalité de Cauchy-Schwartz, la valeur classique de $g^{(2)}(\tau = 0)$ ne peut jamais être inférieure à 1. Ainsi, dans le cadre de la théorie classique, on ne peut pas décrire les caractéristiques d'une source de photons uniques.

C'est pourquoi il est nécessaire de quantifier le champ électromagnétique. La fonction de corrélation au second ordre s'exprime alors [2] :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle^2} \quad (1.2)$$

où \hat{a}^\dagger et \hat{a} sont les opérateurs création et annihilation d'un quantum d'excitation, respectivement.

Les états quantiques du champ qui nous intéressent sont les états nombres $|n\rangle$, aussi appelés états de Fock. Ils vérifient les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \\ \hat{a}|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle\end{aligned}\tag{1.3}$$

Les états de Fock sont des états propres de l'opérateur nombre de photons \hat{n} , défini par $\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$, avec $\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle$. Ainsi, le nombre de photons est défini précisément dans ces états, qui sont purement quantiques, sans analogues classiques. Les états de Fock permettent de rendre compte des états du champ émis par un émetteur de photons uniques.

Lorsque l'on applique la formule quantique de $g^{(2)}(\tau)$ (eq. 1.2) à un état de Fock, on trouve :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}|n\rangle}{\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle} = \frac{n(n-1)}{n^2} = 1 - \frac{1}{n}\tag{1.4}$$

Lorsqu'un photon est détecté, le nombre de photons dans le système passe alors de n à $n-1$. Pour un émetteur de photons uniques, le champ se trouve dans l'état $|1\rangle$, puis dans l'état $|0\rangle$ après la détection au temps t . Cela implique qu'au délai nul : $g^{(2)}(\tau=0) = 0$, deux photons ne peuvent pas être détectés simultanément. La nécessité qu'il y ait un délai entre deux détections de photons, qui conduit à l'absence de coïncidences au délai nul, est appelé *antibunching* ou dégroupement de photons.

1.1.2.2 Principe de la mesure : le montage Hanbury Brown et Twiss

Le montage utilisé pour mesurer la fonction de corrélation au second ordre a été développé en 1956 par Robert Hanbury Brown et Richard Twiss [3]. Il est communément nommé montage Hanbury Brown et Twiss, ou montage HBT. Il est composé d'une lame séparatrice (*beam splitter*) 50 : 50 qui sépare le signal en deux faisceaux d'intensité égale, menant chacun à un photodétecteur, eux-mêmes reliés à une carte de comptage. Ce montage permet ainsi de mesurer des coïncidences de photons et d'obtenir un histogramme des délais entre les photons. Il faut noter la nécessité d'utiliser deux photodétecteurs et non un seul, en raison du temps mort du photodétecteur après la détection d'un photon.

La première mesure d'*antibunching* a eu lieu en 1977 par Kimble *et al.* [4] avec des atomes de sodium, en utilisant un montage HBT. Ce montage est le plus couramment utilisé pour étudier la statistique de la lumière émise par une source, notamment pour prouver qu'une source de lumière est un émetteur de photons uniques.

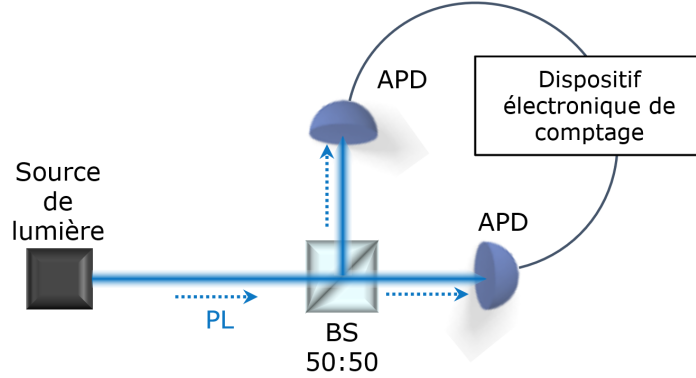


FIGURE 1.1 – Montage Hanbury Brown et Twiss.

1.1.3 Système à deux niveaux, excitation et cohérence

Un émetteur de photons uniques est un système quantique avec plusieurs niveaux d'énergie : un état fondamental et un ou plusieurs états excités. Pour obtenir des photons indiscernables, propriété importante que nous aborderons dans la section 1.1.4, il est souvent nécessaire de s'intéresser à une seule transition entre deux niveaux d'énergie. Nous allons donc évoquer ici l'interaction lumière-matière au sein d'un système à deux niveaux, avec un état fondamental noté $|g\rangle$ et un état excité noté $|e\rangle$. L'écart d'énergie entre les deux niveaux est notée $\hbar\omega_{eg}$.

Lorsqu'un système à deux niveaux est excité, avec un laser par exemple, il se désexcite par émission spontanée, en émettant un photon d'énergie $\hbar\omega_{eg}$, avec le taux de déclin radiatif $\Gamma_{sp} = \frac{1}{T_1}$ où T_1 est appelé temps de vie du niveau excité. La relation d'incertitude énergie-temps $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ impose alors une certaine largeur de raie due au temps de vie court mais non nul. Cette largeur de raie due à l'émission spontanée $\Delta\nu_{nat}$, est appelée largeur naturelle et vaut :

$$\Delta\nu_{nat} = \frac{1}{2T_1} = \frac{\Gamma_{rad}}{2} \quad (1.5)$$

La forme caractéristique de cette raie est une lorentzienne [5].

Il peut éventuellement exister d'autres mécanismes venant dépeupler le niveau excité sans émission d'un photon, appelés processus non radiatifs. Dans ce cas, l'égalité $\Gamma_{sp} = \frac{1}{T_1}$ n'est plus vérifiée. Nous négligeons par la suite ces processus.

De manière similaire au cas de la lumière classique, la cohérence d'un photon unique peut être vue comme une estimation de la stabilité de la phase d'un paquet d'onde. Cette stabilité est héritée de l'émetteur. En effet, l'environnement peut causer une perte de cohérence en induisant des sauts de phase aléatoires lors du processus d'émission spontanée. On note T_2^* le temps de déphasage qui est le temps caractéristique des sauts de phase aléatoires.

On a alors la relation :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (1.6)$$

où T_2 est le temps de cohérence de l'émetteur.

La présence de déphasage va préserver la forme lorentzienne de la raie d'émission mais va venir l'élargir telle que :

$$\Delta\nu_{hom} = \frac{1}{T_2} \quad (1.7)$$

C'est ce que l'on appelle l'élargissement homogène.

Quand les mécanismes de décohérence sont absents ou négligeables, l'équation 1.6 devient :

$$T_2 = 2T_1 \quad (1.8)$$

La cohérence atteint alors la limite définie par la durée de vie radiative et le spectre la limite de Fourier.

Afin de peupler le niveau excité $|e\rangle$ par pompage optique, il y a principalement deux méthodes.

La première est l'excitation non-résonante, qui consiste à exciter l'émetteur avec un laser de longueur d'onde plus courte que la longueur d'onde d'émission de la transition. On fournit alors plus d'énergie que nécessaire au système. Dans le cas d'un émetteur dans un solide, le système va relaxer par le biais de phonons avant de venir peupler l'état excité. Celui-ci va se désexciter en émettant un photon. Ce signal est nommé photoluminescence (PL) (voir figure 1.2). Si cette méthode est peu contraignante, l'excès d'énergie fourni au système accroît la contribution des mécanismes de décohérence.

La deuxième méthode est l'excitation résonante, qui consiste à exciter l'émetteur avec un laser dont la longueur d'onde est exactement la même que celle des photons émis par l'émetteur (voir figure 1.2). Cette méthode nécessite un montage expérimental plus complexe que celui de la PL, car il faut un laser monomode et accordable et une méthode de collection spécifique afin de séparer les photons du laser de ceux émis par l'émetteur. Le laser résonant excite l'émetteur efficacement en adressant directement la transition d'intérêt.

L'excitation résonante permet également d'étudier la cohérence du système. Pour une puissance au-dessus de la saturation, l'émetteur oscille entre son état fondamental et son état excité¹. C'est ce que l'on appelle les oscillations de Rabi. Ces oscillations sont visibles sur des mesures de taux de comptage en fonction du temps (figure 1.3) ou sur des mesures de $g^{(2)}(\tau)$. La fréquence de ces oscillations est appelée fréquence de Rabi Ω_R .

1. À faible puissance, les oscillations n'ont pas lieu car leur période devient grande devant la durée de vie radiative.

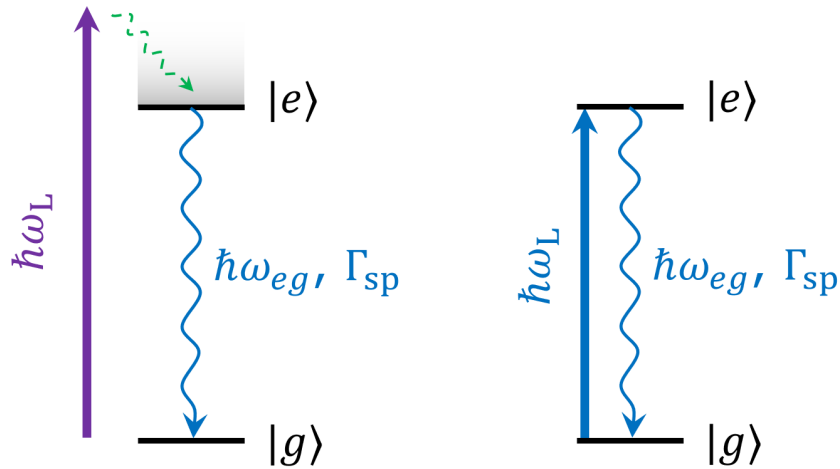


FIGURE 1.2 – Gauche : système à deux niveaux excité hors résonance. Droite : système à deux niveaux excité à résonance.

Elle est proportionnelle à la racine carrée de la puissance d'excitation. En observant des oscillations de Rabi amorties et en ajustant les données mesurées, il est possible d'accéder au temps de cohérence T_2 de l'émetteur.

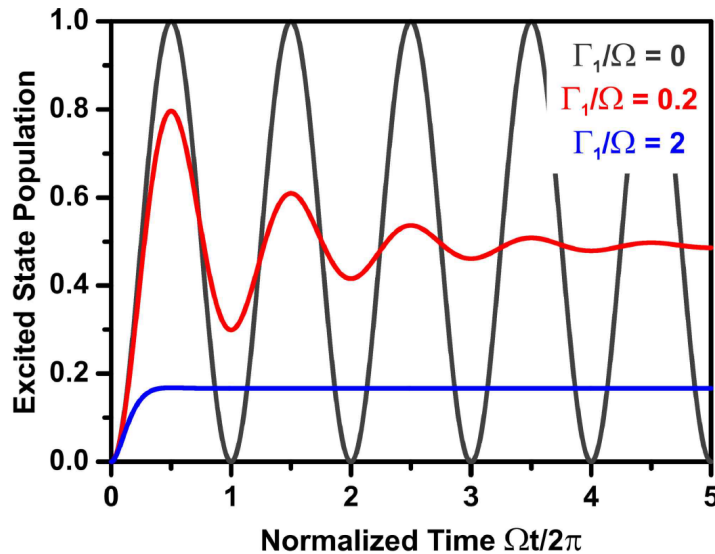


FIGURE 1.3 – Population de l'état excité du système à deux niveaux en fonction du temps normalisé par rapport à la période des oscillations de Rabi. Dans le cas $\Gamma_{sp}/\Omega_R = 0$, les oscillations ne sont pas amorties. Ce cas ne peut pas être observé expérimentalement en raison du temps de vie court mais non nul de l'émetteur. À faible puissance d'excitation, les oscillations de Rabi n'ont pas lieu. Au-dessus de la puissance de saturation, il est possible d'observer des oscillations de Rabi. On suppose ici $\frac{1}{T_2^*} = 0$. Figure tirée de [6].

La population de l'état excité correspond à l'élément diagonal ρ_{ee} de la matrice densité décrivant l'état de l'émetteur [7]. Sous excitation résonante, lorsque $t \rightarrow \infty$, le système

atteint une population d'équilibre qui peut s'écrire :

$$\rho_{ee}(t \rightarrow \infty) = \frac{1}{2} \frac{\Omega_R^2 T_1 / T_2}{(\omega_{eg} - \omega_L)^2 + T_2^{-2} + \Omega_R^2 T_1 / T_2} \quad (1.9)$$

où $\hbar\omega_{eg}$ est l'énergie de la transition et $\hbar\omega_L$ est l'énergie du laser.

Comme le taux d'émission est proportionnel à ρ_{ee} , cette équation gouverne l'intensité moyenne de la fluorescence obtenue sous excitation résonante. Cette équation sera utilisée à plusieurs reprises dans le chapitre 4.

1.1.4 Indiscernabilité

1.1.4.1 Définition

Des photons sont dits indiscernables lorsque leur cohérence est maximale (on a alors $T_2 = 2T_1$), et qu'ils sont décrits par des degrés de liberté interne identiques (fréquence, polarisation, profil du mode spatial, enveloppe temporelle, moment angulaire, etc). L'indiscernabilité peut être mesurée entre des photons émis par une même source ou bien entre des photons provenant chacun d'une source différente.

Pour vérifier que deux photons sont indiscernables, on peut observer leur comportement au niveau d'une lame séparatrice 50 : 50. Classiquement, deux photons entrant dans une lame séparatrice par deux ports différents ont quatre possibilités pour sortir de la lame séparatrice : deux consistent à ce qu'ils sortent ensemble, et deux consistent à ce qu'ils sortent chacun par un port différent. Cependant, si les deux photons entrant simultanément dans la lame séparatrice sont indiscernables, alors un phénomène d'interférence quantique a lieu, menant les deux photons à sortir systématiquement ensemble de la lame séparatrice (voir figure 1.4).

Ainsi, on peut mesurer le degré d'indiscernabilité de deux photons en les faisant arriver simultanément sur une lame séparatrice et en mesurant les coïncidences en sortie de celle-ci. Si les photons sont indiscernables, il ne doit pas y avoir de coïncidences au délai nul : $g_{HOM}^{(2)}(\tau = 0) = 0$. Ce phénomène est nommé effet Hong-Ou-Mandel (HOM) d'après les travaux de Hong, Ou et Mandel qui ont été les premiers à observer en 1987 des interférences à deux photons créés par conversion paramétrique descendante (*parametric down conversion*) [8].

La cohérence du dipôle d'émission est cruciale pour obtenir des photons indiscernables. En effet, le déphasage, causant des sauts de phase aléatoires, détériore la superposition des paquets d'onde des photons. C'est pour cela qu'il est important que la cohérence de l'émetteur se rapproche le plus possible du cas idéal $T_2 = 2T_1$.

De même, la diffusion spectrale contribue à la perte d'indiscernabilité en faisant varier l'énergie de la transition et donc la longueur d'onde des photons émis.

Enfin, si un système est modélisé par plus de deux niveaux, il sera alors préférable de sélectionner une transition précise, afin d'assurer l'indiscernabilité des photons étudiés.

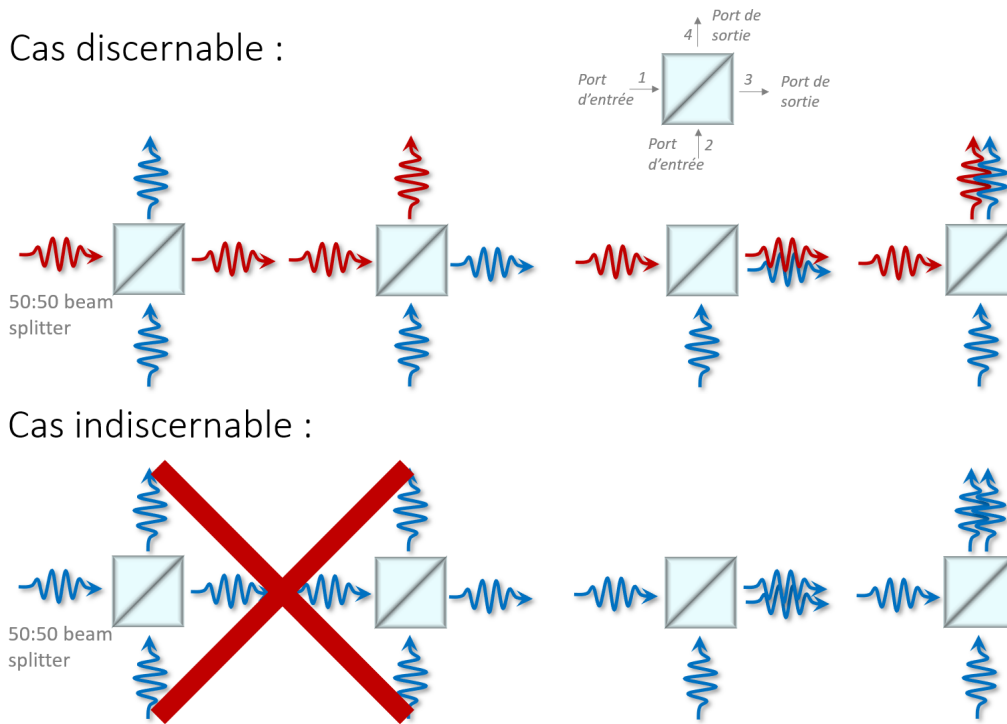


FIGURE 1.4 – Principe des interférences à deux photons. Si deux photons indiscernables arrivent simultanément sur une lame séparatrice 50 : 50, la probabilité qu'ils sortent dans des directions différentes s'annule. Les ports d'entrée de la lame séparatrice sont numérotés 1 et 2, les ports de sortie de la lame séparatrice sont numérotés 3 et 4, les flèches indiquent le sens de propagation. Cette notation sera utilisée dans la section 1.1.4.2 énonçant les équations de la lame séparatrice.

L'implémentation de protocoles d'information quantique basés sur l'optique linéaire a été envisagée en faisant interférer des photons provenant d'une multitude de sources intégrées dans un dispositif [9]. Cependant, cela implique une indiscernabilité entre les photons émis par différentes sources. Pour que cela soit réalisable, il est nécessaire que la longueur d'onde d'émission des sources soit identiques pour les différents émetteurs, afin que les photons provenant de différentes sources soient potentiellement indiscernables. Ainsi, la reproductibilité de la longueur d'onde entre différents émetteurs est une exigence supplémentaire pour un émetteur de photons uniques, liée à celle de l'indiscernabilité.

Enfin, les deux photons doivent pouvoir être émis à la demande, de sorte qu'ils atteignent simultanément la lame séparatrice et puissent interférer efficacement.

1.1.4.2 Équations de la lame séparatrice

Dans cette partie, nous allons décrire les interférences à deux photons, en nous basant sur les relations d'entrée-sortie de la lame séparatrice. Nous reprenons ici la description

donnée par Bouchard *et al.* dans la référence [10]. Nous allons à nouveau utiliser l'opérateur création \hat{a}_i^\dagger et l'opérateur annihilation \hat{a}_i , tels qu'ils sont définis par l'équation 1.3. L'indice i indique le mode : les modes 1 et 2 sont les ports d'entrée et les modes 3 et 4 sont les ports de sortie de la lame séparatrice (voir figure 1.4). Ainsi, les relations d'entrée-sortie d'une lame séparatrice 50 : 50 sont données par :

$$\begin{aligned}\hat{a}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_3 + \hat{a}_4), \\ \hat{a}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_3 - \hat{a}_4)\end{aligned}\tag{1.10}$$

où le caractère unitaire de la transformation est assuré avec un choix de phase qui simplifie la résolution des équations à venir.

Pour commencer, on considère deux photons discernables, l'un polarisé horizontalement (indiqué H), l'autre polarisé verticalement (indiqué V), arrivant chacun à un port d'entrée de la lame séparatrice. L'état initial s'écrit alors :

$$|\Psi_{in}\rangle = |1\rangle_{1,H}|1\rangle_{2,V} = \hat{a}_{1,H}^\dagger \hat{a}_{2,V}^\dagger |0\rangle\tag{1.11}$$

On obtient l'état en sortie de la lame séparatrice en utilisant les relations de l'équation 1.10 :

$$\begin{aligned}\hat{a}_{1,H}^\dagger \hat{a}_{2,V}^\dagger |0\rangle &= \frac{1}{2}(\hat{a}_{3,H}^\dagger + \hat{a}_{4,H}^\dagger)(\hat{a}_{3,V}^\dagger - \hat{a}_{4,V}^\dagger)|0\rangle \\ &= \frac{1}{2}(\hat{a}_{3,H}^\dagger \hat{a}_{3,V}^\dagger - \hat{a}_{3,H}^\dagger \hat{a}_{4,V}^\dagger + \hat{a}_{3,V}^\dagger \hat{a}_{4,H}^\dagger - \hat{a}_{4,H}^\dagger \hat{a}_{4,V}^\dagger)|0\rangle\end{aligned}\tag{1.12}$$

où nous avons utilisé le fait que les opérateurs création et annihilation de modes différents du champ électromagnétique commutent.

On obtient quatre possibilités concernant la sortie des deux photons de la lame séparatrice. Les deux photons peuvent sortir ensemble par le même port de sortie, cela correspond aux termes $\hat{a}_{3,H}^\dagger \hat{a}_{3,V}^\dagger$ et $\hat{a}_{4,H}^\dagger \hat{a}_{4,V}^\dagger$. Ils peuvent également sortir chacun par un port différent, cela correspond aux termes $\hat{a}_{3,H}^\dagger \hat{a}_{4,V}^\dagger$ et $\hat{a}_{3,V}^\dagger \hat{a}_{4,H}^\dagger$.

Considérons maintenant le cas de deux photons indiscernables (donc avec la même polarisation cette fois). On a alors :

$$\begin{aligned}\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger |0\rangle &= \frac{1}{2}(\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_3^\dagger - \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger + \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger - \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_4^\dagger)|0\rangle \\ &= \frac{1}{2}((\hat{a}_3^\dagger)^2 - (\hat{a}_4^\dagger)^2)|0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle_3 - |2\rangle_4)\end{aligned}\tag{1.13}$$

On obtient ici une interférence destructive pour les termes correspondants aux cas où les deux photons sortent chacun par un port différent de la lame séparatrice.

Les propriétés requises pour un émetteur de photons uniques sont résumées grâce à la figure 1.5 tirée de [11].



FIGURE 1.5 – a) Source idéale : un flux de photons uniques et identiques est généré par excitation laser impulsionnelle. b) Exemple d’une source avec une brillance inférieure à 1. L’émission d’un photon a lieu seulement pour certaines impulsions laser. c) Pureté imparfaite : deux photons sont parfois émis lors de la même impulsion laser. d) Perte de cohérence du photon schématisée par des lignes discontinues. e) Indiscernabilité imparfaite : le paquet d’onde du photon change à cause de variations de phase ou de diffusion spectrale. Figure tirée de [11].

1.2 Tour d’horizon des émetteurs de photons uniques

1.2.1 Atomes et ions

La première mesure d’*antibunching* réalisée en 1977 par Kimble *et al.* [4] utilisait un jet d’atomes de sodium. Cependant, dans cette configuration, il n’est pas possible d’étudier un atome isolé, ce qui limite le taux de dégroupement de photons observable.

Il est possible de piéger un atome [12] ou un ion unique et de le refroidir en utilisant un montage complexe [13]. Il est alors isolé de son environnement, ce qui a pour conséquence de grandement améliorer ses propriétés de cohérence. Le taux de comptage de ce type de système est généralement bas, en raison de temps de vie longs et d’une collection de la lumière émise difficile. L’amélioration de la collection est possible au prix de dispositifs délicats à mettre en œuvre et encombrants, dont la miniaturisation n’est pas réalisable.

Malgré cette complexité, diverses expériences sophistiquées utilisent des atomes comme émetteurs de photons uniques, par exemple pour réaliser des états cluster [14].

1.2.2 Sources paramétriques

En pompant fortement un cristal non-linéaire, deux faisceaux appelés signal et *idler* sont obtenus par conversion paramétrique descendante spontanée. Ainsi, la détection d'un photon *idler* et corrélée à l'arrivée d'un photon signal.

C'est ce processus qui a été utilisé lors de la première démonstration des interférences à deux photons par Hong, Ou et Mandel. Les sources paramétriques fonctionnent à température ambiante, ce qui les rend simple d'utilisation. Elles restent aujourd'hui très utilisées pour les expériences nécessitant des photons intriqués ou indiscernables [15].

Cependant, les sources paramétriques ne peuvent pas émettre simultanément des photons "à la demande" et un par un. Elles ne peuvent être rendues déterministes qu'au prix d'une détérioration de leur pureté. Comme nous l'avons évoqué dans la section 1.1.4, cela rend les mesures HOM délicates.

1.2.3 Émetteurs dans les solides

Les émetteurs dans les solides peuvent être vus comme des "atomes artificiels" piégés dans une matrice cristalline. En effet, leurs niveaux d'énergie sont discrets comme ceux d'un atome. Les émetteurs de photons uniques dans les solides sont particulièrement intéressants car l'état solide ouvre la voie à l'intégration des sources dans des dispositifs photoniques performants.

1.2.3.1 Boîtes quantiques

Actuellement, ce sont les boîtes quantiques auto-assemblées qui présentent les meilleures propriétés optiques.

La première démonstration d'interférences à deux photons avec un émetteur à l'état solide a été réalisée en 2002 par Santori *et al.* avec des boîtes quantiques InAs/GaAs intégrées dans un micropilier [16].

Depuis, le domaine des boîtes quantiques auto-assemblées a beaucoup évolué au fil de nombreuses études. Elles peuvent désormais être intégrées de façon mieux contrôlée dans des dispositifs permettant d'améliorer drastiquement la brillance, la pureté et l'indiscernabilité de ces sources de photons uniques.

Par exemple, les boîtes quantiques peuvent être intégrées *in situ* dans des micropiliers permettant d'appliquer un champ électrique à l'émetteur se trouvant en son centre. Cela permet d'accorder la longueur d'onde de l'émetteur et de réduire le bruit de charge causant de la décohérence. L'émission de la boîte quantique InAs/GaAs sous excitation résonante est alors très pure avec une valeur de $g^{(2)}(0)$ inférieure à 0,003. Les photons émis ont une indiscernabilité supérieure à 99 % [17].

Il est aussi possible d'intégrer une boîte quantique InAs/GaAs dans une microcavité ouverte, constituée de miroirs de Bragg dans sa partie inférieure et d'un miroir incurvé intégré dans un substrat silicium pour la partie supérieure. Cette cavité est accordable

et il est possible de déplacer l'échantillon par rapport au miroir supérieur afin d'étudier différentes boîtes quantiques. Un champ électrique statique peut également être appliqué [18]. Cela permet aux auteurs d'obtenir non seulement une émission très pure de photons indiscernables, mais aussi d'avoir une excellente efficacité de collection de ces photons. En effet, ils peuvent obtenir des photons uniques "à la demande" en sortie d'une fibre optique avec une probabilité de 57 %, et une indiscernabilité moyenne de 97,5 %. Ils ont récemment utilisé ce design de cavité afin d'obtenir des interférences à deux photons entre deux boîtes quantiques GaAs différentes. L'indiscernabilité des photons obtenus est alors de 93 % [19]. Des expériences HOM utilisant des photons de deux boîtes quantiques différentes ont été réalisées avec succès dès 2010 [20, 21], les résultats obtenus ne cessant de s'améliorer depuis lors.

Grâce aux excellentes performances des boîtes quantiques auto-assemblées, une large expérience de *boson sampling* a pu être réalisée en 2019 [22]. Les auteurs ont utilisé une unique boîte quantique InAs/GaAs afin d'obtenir 20 photons se propageant dans un interféromètre à 60 modes.

Cependant, les boîtes quantiques ne présentent pas, pour l'instant, une extensibilité suffisante pour être adoptées comme émetteur de photons uniques pour certaines applications nécessitant des sources multiples. En effet, elles sont peu reproductibles : la longueur d'onde d'émission change d'une boîte quantique à une autre sur une plage de 60 nm environ, ce qui rend discernables deux photons émis par deux boîtes différentes choisies aléatoirement [23].

De plus, les boîtes quantiques sont réparties de manière aléatoire dans le plan lors de la croissance. Cela impose des techniques de fabrication in-situ très exigeantes techniquement pour la réalisation de microstructures photoniques.

Enfin, les boîtes quantiques n'émettent des photons uniques qu'à température cryogénique, ce qui limite fortement leur utilisation future dans certains développements industriels.

1.2.3.2 Centres colorés dans les cristaux à grande bande interdite

Les centres colorés sont des défauts ponctuels optiquement actifs dans les solides cristallins. Ils ont plusieurs avantages : ils sont souvent stables à température ambiante, si les niveaux fondamental et excité du défaut sont éloignés en énergie des bandes de valence et de conduction du cristal. De plus, ils sont susceptibles d'avoir une dispersion statistique de leur longueur d'onde d'émission plus faible.

Le centre coloré le plus connu et le plus étudié est sans doute le centre NV (*nitrogen-vacancy*) dans le diamant. Il s'agit d'une impureté d'azote remplaçant un atome de carbone, accompagnée d'une lacune sur un site adjacent. Sa qualité d'émetteur de photons uniques a été découverte en 2000 [24] par Kurtsiefer *et al.* En 2012, des interférences à deux photons provenant de la raie à zéro phonon de deux émetteurs ont été observées à 4 K par Bernien *et al.* et Sipahigil *et al.*, montrant ainsi l'indiscernabilité des photons

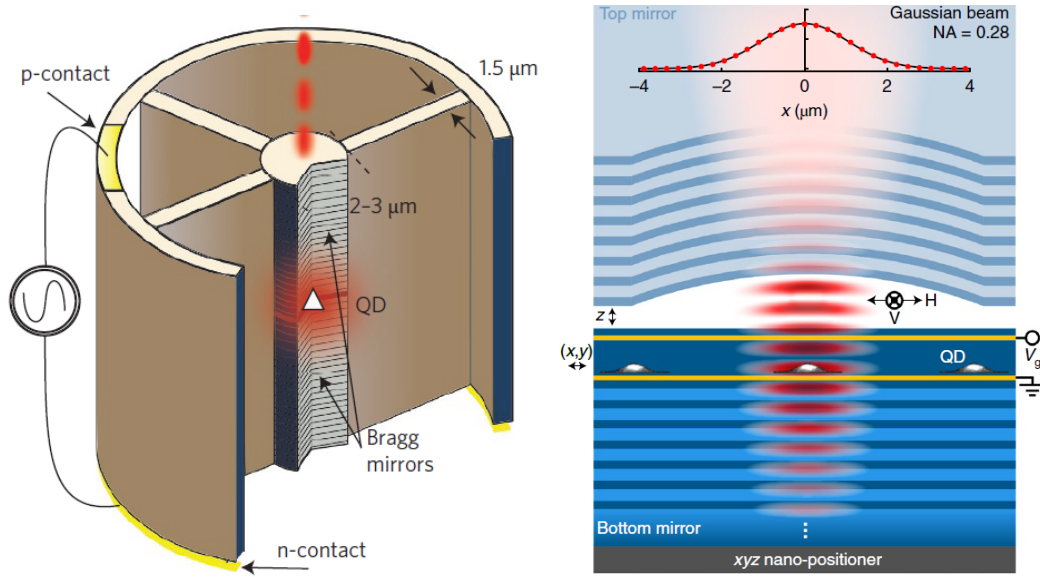


FIGURE 1.6 – Gauche : micropilier couplé à une boîte quantique, permettant de la contrôler électriquement [17]. Droite : microcavité ouverte accordable couplée à une boîte quantique et permettant de la contrôler électriquement [18].

émis par différents centres NV [25, 26].

Bien que les centres colorés puissent émettre des photons uniques à température ambiante, les mesures d'indiscernabilité sont toujours effectuées à température cryogénique. En effet, à température ambiante, la ZPL ne peut pas être filtrée des bandes latérales de phonons, ce qui empêche l'observation d'interférences à deux photons.

Les centres NV sont désormais utilisés comme briques de base pour un réseau quantique, notamment par l'équipe de Ronald Hanson [27, 28] où le spin du centre NV est utilisé comme mémoire quantique.

Suite à la démonstration d'indiscernabilité des photons émis par les centres NV, il a été démontré que d'autres centres colorés dans le diamant peuvent également émettre des photons indiscernables. C'est le cas du centre SiV [29], et plus récemment des centres SnV [30] et GeV [31].

Cependant, le diamant est un matériau dont la fabrication est technologiquement difficile, ce qui limite la création de structures photoniques, et donc l'efficacité de collection des photons. De plus, les propriétés optiques de centres colorés dans des nanostructures de petite taille sont souvent dégradées par rapport à leurs homologues 3D du fait de la proximité des interfaces.

Des centres colorés dans d'autres matériaux, où des structures photoniques sont plus facilement réalisables, sont maintenant étudiés. C'est par exemple le cas des centres V_{Si} dans le carbure de silicium (SiC), dont l'indiscernabilité des photons a été démontrée en 2020 par Morioka *et al.* [32]. Ces émetteurs ont toutefois un faible taux d'émission, et la matrice cristalline de SiC permet difficilement la réalisation de miroirs de Bragg pour

intégrer ces émetteurs dans une cavité.

1.2.3.3 Sources de photons uniques dans les matériaux 2D

En 2015, cinq équipes ont mis en évidence quasi-simultanément le caractère quantique de la lumière émise par des émetteurs dans WSe_2 , un matériau bidimensionnel (ou matériau 2D) [33, 34, 35, 36, 37]. Les matériaux 2D, dont le représentant le plus connu est le graphène, peuvent atteindre une épaisseur d'une seule couche atomique, en tirant parti de leur nature bidimensionnelle grâce à la méthode de l'exfoliation. Cette méthode permet également de créer des hétérostructures de van der Waals complexes, où différents matériaux 2D sont empilés afin de former un dispositif d'épaisseur nanométrique [38]. La faible épaisseur du matériau permet également de réduire l'incertitude sur la profondeur de l'émetteur, et limite l'écrantage diélectrique, ce qui donne lieu à une meilleure extraction des photons émis.

Dichalcogénures de métaux de transition (TMD)

Le diséléniure de tungstène WSe_2 fait plus précisément partie des dichalcogénures de métaux de transition (*transition metal dichalcogenides*, TMD). Leur bande interdite se situe dans le proche infrarouge. Des émetteurs de photons uniques ont été découverts dans d'autres TMD comme le disulfure de tungstène WS_2 [39], le diséléniure de molybdène MoSe_2 [40] et le disulfure de molybdène MoS_2 [41]. Sans intégration dans une microstructure optique, ces sources ont un taux de comptage typiquement inférieur à 10^4 Hz. L'émission de photons uniques par ces TMD est attribuée à des excitons piégés dans un potentiel peu profond, comme pour les boîtes quantiques.

Afin de positionner de manière déterministe les émetteurs de photons uniques, une solution envisagée est l'application de contraintes sur le cristal. En exfoliant une monocouche de TMD sur un substrat où un réseau de nanopilliers a été gravé, chaque nanopillier induit localement une contrainte menant ainsi à la localisation d'émetteurs. Ce type de technique a notamment été utilisé sur WSe_2 , WS_2 [39] et MoSe_2 [42]. Cependant, l'application de contrainte sur le cristal a tendance à l'endommager, et limite l'intégrabilité des émetteurs obtenus de cette façon dans une structure photonique complexe.

Une autre méthode employée pour positionner les émetteurs de photons uniques est l'irradiation d'un *flake* de MoS_2 avec un faisceau d'ions Helium [43, 44]. Cette méthode, employée par l'équipe de Alexander Holleitner, permet une localisation des émetteurs précise à l'échelle du nanomètre. Leur longueur d'onde est également reproductible, avec une distribution d'ensemble de l'émission sur 31 meV.

Pour que les émetteurs dans les matériaux 2D puissent atteindre les performances des boîtes quantiques auto-assemblées, il faut les intégrer dans une cavité. Dernièrement, Drawer *et al.* [45] ont intégré un émetteur dans WSe_2 dans une microcavité ouverte accordable. Ils obtiennent alors une émission pure avec une valeur de $g^{(2)}(0) = 0,04$, et

une extraction de la lumière se rapprochant de celle des cavités utilisées pour les boîtes quantiques auto-assemblées. Ils ont réalisé une expérience HOM avec cet émetteur dans cette configuration, et ont obtenu une indiscernabilité des photons de 2%.

Jusqu’ici, aucune démonstration incontestable d’indiscernabilité d’un émetteur de photons uniques dans un matériau 2D n’a été réalisée.

Émetteurs dans hBN

Peu après la découverte d’émetteurs de photons uniques dans WSe_2 , le caractère quantique de l’émission de sources de lumière dans le nitrure de bore hexagonal (hBN) a été mis en évidence par Tran *et al.* en 2016 [46].

Le nitrure de bore hexagonal est lui aussi un matériau 2D mais, contrairement aux TMD, c’est un semiconducteur à large bande interdite (~ 6 eV). Avant de faire l’objet d’études dans le domaine de l’optique quantique, le nitrure de bore hexagonal était particulièrement utilisé dans le domaine du transport électrique en l’associant au graphène. Ainsi, ce matériau peut profiter des techniques de nanofabrication spécifiques aux matériaux 2D.

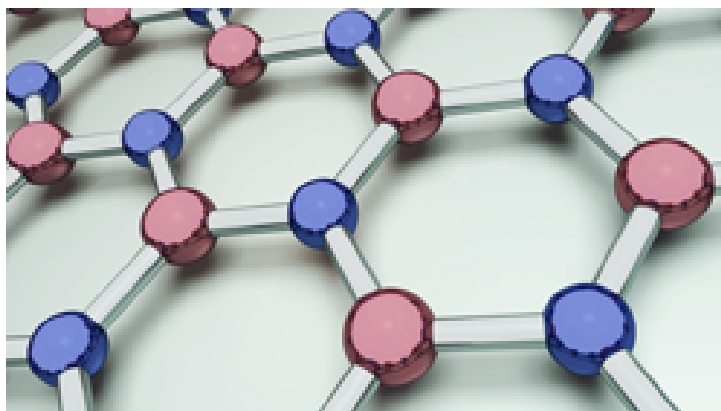


FIGURE 1.7 – Maille du nitrure de bore hexagonal. Les sphères bleues représentent les atomes d’azote et les sphères rouges représentent les atomes de bore. La structure cristalline est hexagonale.

L’émission de photons uniques dans hBN est attribuée à des centres colorés. Leurs propriétés photophysiques sont avantageuses : ils sont stables, brillants avec un taux de comptage pouvant atteindre 10^6 Hz [46, 47], et spectralement fins [48, 49].

Après la découverte initiale d’émetteurs de photons uniques dans la partie rouge du spectre (~ 620 nm), une multitude d’autres sources émettant entre 550 nm et 800 nm ont été observées [50], appartenant sans doute à différentes familles de centres colorés (en 2020, il a été prouvé que certains émetteurs visibles avaient un lien avec la présence de carbone dans hBN [51]). Ces différentes familles ont tendance à être observables sur un même *flake* de hBN, rendant la longueur d’onde d’émission aléatoire d’un émetteur à un autre.

Afin de contrôler le positionnement de ces défauts, diverses méthodes ont été employées, comme l'utilisation d'un faisceau d'ion [52] ou l'exfoliation sur un substrat gravé [53], toutes deux afin de créer localement de la contrainte. Toutefois, les émetteurs obtenus avec ces méthodes montrent de grandes variations dans leur nombre, leur longueur d'onde d'émission et leurs propriétés optiques.

Dès 2019, une nouvelle famille de centres colorés dans hBN est étudiée au Groupe d'Étude de la Matière Condensée (GEMaC) par Aymeric Delteil, Julien Barjon et Alexandre Plaud.

Les centres colorés de cette famille peuvent être positionnés de façon contrôlée par irradiation localisée avec un faisceau d'électrons. La figure 1.8b montre une carte confocale de photoluminescence de la zone irradiée obtenue au laboratoire. Au centre de chacune des huit irradiations réalisées, un signal de photoluminescence provenant d'ensembles de centres colorés est observé.

Les spectres à basse température associés aux sites d'irradiation sont montrés en figure 1.8c,d avec deux résolutions différentes. Sur les spectres les moins résolus, on peut voir la forme globale du spectre de ces émetteurs qui présentent une raie à zéro phonon fine et intense à 435,7 nm. Sur les mesures effectuées avec le réseau fin, on peut apprécier la faible dispersion en longueur d'onde de ces émetteurs. Chaque irradiation visible sur la figure 1.8b a activé une vingtaine de centres. La largeur à mi-hauteur de la distribution d'ensemble est de 3 meV, soit 0,46 nm. Cette largeur inhomogène, particulièrement faible, a été mesurée en intégrant plusieurs centaines d'émetteurs.

Cette thèse s'inscrit dans le contexte prometteur offert par cette famille de centres colorés bleus dans hBN, ayant une longueur d'onde reproductible, et pouvant être positionnés précisément. L'objectif de mes travaux a été de caractériser les propriétés quantiques de leur émission.

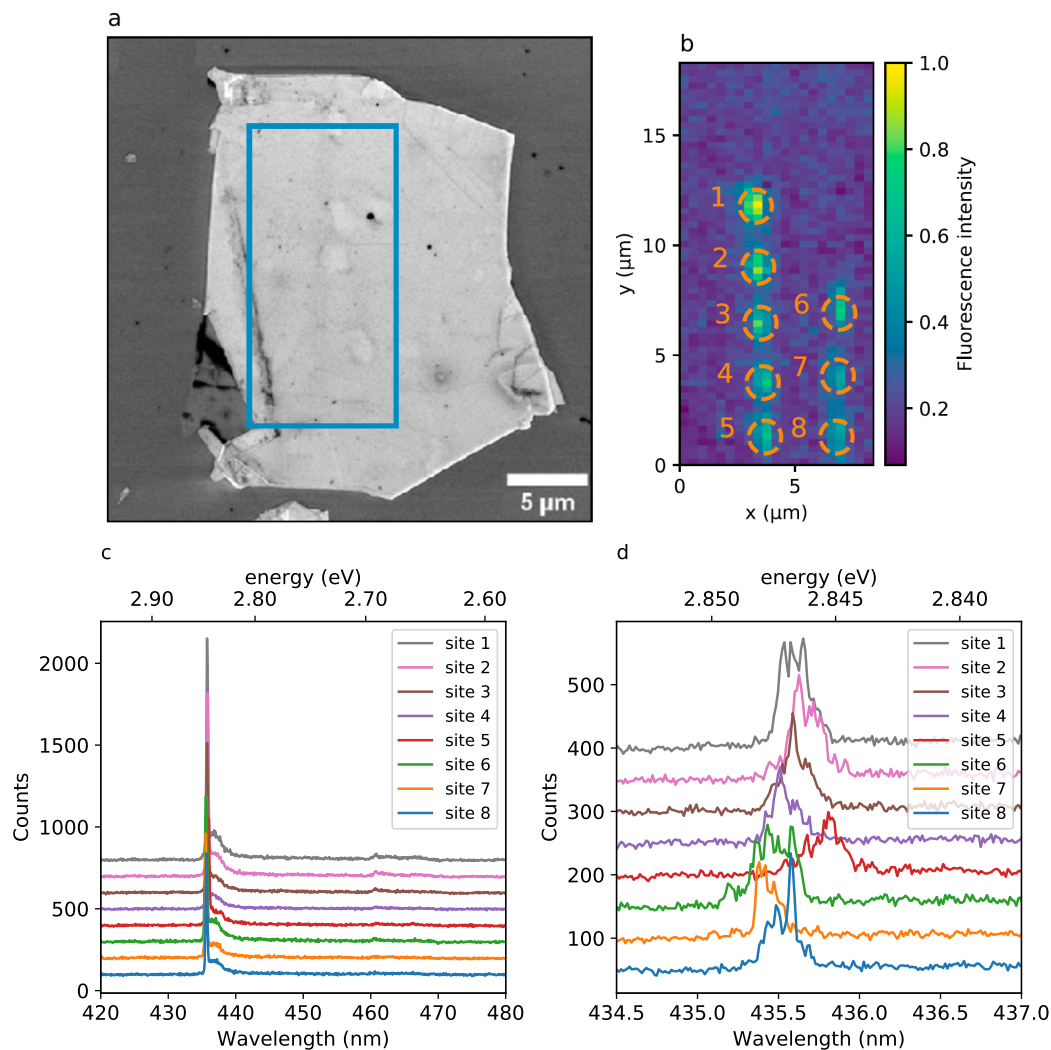


FIGURE 1.8 – Activation d'ensembles localisés d'émetteurs sur un *flake* de hBN. a) Image au microscope électronique à balayage d'un *flake* de hBN de dimensions $15 \times 20 \mu\text{m}$ et de 60 nm d'épaisseur. Le rectangle bleu désigne la zone où huit irradiations ont été réalisées. b) Carte confocale de la zone irradiée où les 8 irradiations (délimitées par les cercles pointillés orange) émettent de la PL. c) et d) Spectres à basse température des huit spots irradiés avec deux résolutions spectrales différentes, montrant une ZPL reproductible à $0,7 \text{ nm}$ près.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons énoncé les différents prérequis attendus d'un émetteur de photons uniques : il doit être brillant, pur, cohérent et émettre des photons indiscernables. Ensuite, nous avons évoqué différents systèmes permettant d'obtenir des photons uniques et nous avons mis en avant les avantages et inconvénients de chacun.

Aucun émetteur de photons uniques ne réunit à ce jour tous les prérequis nécessaires.

Cela motive les recherches portant sur de nouveaux systèmes physiques. Dans ce contexte, les centres bleus dans hBN se révèlent très prometteurs.

Bibliographie

- [1] Rodney Loudon. *The quantum theory of light*, pages 107–109. OUP Oxford, 2000. 6
- [2] Rodney Loudon. *The quantum theory of light*, pages 183–185. OUP Oxford, 2000. 6
- [3] Robert Hanbury Brown and Richard Q. Twiss. Correlation between photons in two coherent beams of light. *Nature*, 177(4497) :27–29, 1956. 7
- [4] H. Jeff Kimble, Mario Dagenais, and Leonard Mandel. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Physical Review Letters*, 39(11) :691, 1977. 7, 14
- [5] Rodney Loudon. *The quantum theory of light*, pages 64–65. OUP Oxford, 2000. 8
- [6] Stefanie Weiler. Mollow triplet emission properties and dephasing effects in semiconductor quantum dots. 2013. 10
- [7] Rodney Loudon. *The quantum theory of light*, pages 344–345. OUP Oxford, 2000. 10
- [8] Chong-Ki Hong, Zhe-Yu Ou, and Leonard Mandel. Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference. *Physical Review Letters*, 59(18) :2044, 1987. 11
- [9] Emanuel Knill, Raymond Laflamme, and Gerald J. Milburn. A scheme for efficient quantum computation with linear optics. *Nature*, 409(6816) :46–52, 2001. 12
- [10] Frédéric Bouchard, Alicia Sit, Yingwen Zhang, Robert Fickler, Filippo M. Matto, Yuan Yao, Fabio Sciarrino, and Ebrahim Karimi. Two-photon interference : the Hong–Ou–Mandel effect. *Reports on Progress in Physics*, 84(1) :012402, 2020. 13
- [11] Peter Michler. *Quantum dots for quantum information technologies*, volume 237. Springer, 2017. 14
- [12] J. McKeever, A. Boca, A.D. Boozer, R. Miller, J.R. Buck, A. Kuzmich, and H.J. Kimble. Deterministic generation of single photons from one atom trapped in a cavity. *Science*, 303(5666) :1992–1994, 2004. 14
- [13] Serge Haroche. Nobel lecture : Controlling photons in a box and exploring the quantum to classical boundary. *Reviews of Modern Physics*, 85(3) :1083, 2013. 14

-
- [14] Philip Thomas, Leonardo Ruscio, Olivier Morin, and Gerhard Rempe. Efficient generation of entangled multiphoton graph states from a single atom. *Nature*, 608(7924) :677–681, 2022. 14
- [15] Xi-Lin Wang, Luo-Kan Chen, Wei Li, H-L Huang, Chang Liu, Chao Chen, Y-H Luo, Z-E Su, Dian Wu, Z-D Li, et al. Experimental ten-photon entanglement. *Physical Review Letters*, 117(21) :210502, 2016. 15
- [16] Charles Santori, David Fattal, Jelena Vučković, Glenn S. Solomon, and Yoshihisa Yamamoto. Indistinguishable photons from a single-photon device. *Nature*, 419(6907) :594–597, 2002. 15
- [17] Niccolo Somaschi, Valerian Giesz, Lorenzo De Santis, Juan C. Laredo, Marcelo P. Almeida, Gaston Hornecker, S. Luca Portalupi, Thomas Grange, Carlos Anton, Justin Demory, et al. Near-optimal single-photon sources in the solid state. *Nature Photonics*, 10(5) :340–345, 2016. 15, 17
- [18] Natasha Tomm, Alisa Javadi, Nadia Olympia Antoniadis, Daniel Najer, Matthias Christian Löbl, Alexander Rolf Korsch, Rüdiger Schott, Sascha René Valentin, Andreas Dirk Wieck, Arne Ludwig, et al. A bright and fast source of coherent single photons. *Nature Nanotechnology*, 16(4) :399–403, 2021. 16, 17
- [19] Liang Zhai, Giang N. Nguyen, Clemens Spinnler, Julian Ritzmann, Matthias C. Löbl, Andreas D. Wieck, Arne Ludwig, Alisa Javadi, and Richard J. Warburton. Quantum interference of identical photons from remote GaAs quantum dots. *Nature Nanotechnology*, 17(8) :829–833, 2022. 16
- [20] Edward B. Flagg, Andreas Muller, Sergey V. Polyakov, Alex Ling, Alan Migdall, and Glenn S. Solomon. Interference of single photons from two separate semiconductor quantum dots. *Physical Review Letters*, 104(13) :137401, 2010. 16
- [21] Raj B. Patel, Anthony J. Bennett, Ian Farrer, Christine A. Nicoll, David A. Ritchie, and Andrew J. Shields. Two-photon interference of the emission from electrically tunable remote quantum dots. *Nature Photonics*, 4(9) :632–635, 2010. 16
- [22] Hui Wang, Jian Qin, Xing Ding, Ming-Cheng Chen, Si Chen, Xiang You, Yu-Ming He, Xiao Jiang, L. You, Z. Wang, et al. Boson sampling with 20 input photons and a 60-mode interferometer in a 10^{14} -dimensional Hilbert space. *Physical Review Letters*, 123(25) :250503, 2019. 16
- [23] Weibo Gao, Parisa Fallahi, Emre Togan, Aymeric Delteil, Yue Sum Chin, Javier Miguel-Sanchez, and Atac Imamoglu. Quantum teleportation from a propagating photon to a solid-state spin qubit. *Nature Communications*, 4(1) :1–8, 2013. 16

-
- [24] Christian Kurtsiefer, Sonja Mayer, Patrick Zarda, and Harald Weinfurter. Stable solid-state source of single photons. *Physical Review Letters*, 85(2) :290, 2000. 16
- [25] Hannes Bernien, Lilian Childress, Lucio Robledo, Matthew Markham, Daniel Twitchen, and Ronald Hanson. Two-photon quantum interference from separate nitrogen vacancy centers in diamond. *Physical Review Letters*, 108(4) :043604, 2012. 17
- [26] Alp Sipahigil, Michael Lurie Goldman, Emre Togan, Yiwen Chu, Matthew Markham, Daniel J. Twitchen, Alexander S. Zibrov, Alexander Kubanek, and Mikhail D. Lukin. Quantum interference of single photons from remote nitrogen-vacancy centers in diamond. *Physical Review Letters*, 108(14) :143601, 2012. 17
- [27] Sophie L.N. Hermans, Matteo Pompili, Hans K.C. Beukers, Simon Baier, Johannes Borregaard, and Ronald Hanson. Qubit teleportation between non-neighbouring nodes in a quantum network. *Nature*, 605(7911) :663–668, 2022. 17
- [28] Matteo Pompili, Sophie L.N. Hermans, Simon Baier, Hans K.C. Beukers, Peter C. Humphreys, Raymond N. Schouten, Raymond F.L. Vermeulen, Marijn J. Tiggelman, Laura dos Santos Martins, Bas Dirkse, et al. Realization of a multinode quantum network of remote solid-state qubits. *Science*, 372(6539) :259–264, 2021. 17
- [29] Alp Sipahigil, Kay D. Jahnke, Lachlan J. Rogers, Tokuyuki Teraji, Junichi Isoya, Alexander S. Zibrov, Fedor Jelezko, and Mikhail D. Lukin. Indistinguishable photons from separated silicon-vacancy centers in diamond. *Physical Review Letters*, 113(11) :113602, 2014. 17
- [30] Jesús Arjona Martínez, Ryan A. Parker, Kevin C. Chen, Carola M. Purser, Linsen Li, Cathryn P. Michaels, Alexander M. Stramma, Romain Debroux, Isaac B. Harris, Martin Hayhurst Appel, et al. Photonic indistinguishability of the tin-vacancy center in nanostructured diamond. *Physical Review Letters*, 129(17) :173603, 2022. 17
- [31] Disheng Chen, Johannes E. Fröch, Shihao Ru, Hongbing Cai, Naizhou Wang, Giorgio Adamo, John Scott, Fuli Li, Nikolay Zheludev, Igor Aharonovich, et al. Quantum interference of resonance fluorescence from germanium-vacancy color centers in diamond. *Nano Letters*, 22(15) :6306–6312, 2022. 17
- [32] Naoya Morioka, Charles Babin, Roland Nagy, Izel Gediz, Erik Hesselmeier, Di Liu, Matthew Joliffe, Matthias Niethammer, Durga Dasari, Vadim Vorobyov, et al. Spin-controlled generation of indistinguishable and distinguishable photons from silicon vacancy centres in silicon carbide. *Nature Communications*, 11(1) :2516, 2020. 17
- [33] Chitrleema Chakraborty, Laura Kinnischtzke, Kenneth M. Goodfellow, Ryan Beams, and A. Nick Vamivakas. Voltage-controlled quantum light from an atomically thin semiconductor. *Nature Nanotechnology*, 10(6) :507–511, 2015. 18

- [34] Yu-Ming He, Genevieve Clark, John R. Schaibley, Yu He, Ming-Cheng Chen, Yu-Jia Wei, Xing Ding, Qiang Zhang, Wang Yao, Xiaodong Xu, et al. Single quantum emitters in monolayer semiconductors. *Nature Nanotechnology*, 10(6) :497–502, 2015. 18
- [35] Maciej Koperski, K. Nogajewski, Ashish Arora, V. Cherkez, Paul Mallet, J-Y Vuillen, J. Marcus, Piotr Kossacki, and M. Potemski. Single photon emitters in exfoliated WSe₂ structures. *Nature Nanotechnology*, 10(6) :503–506, 2015. 18
- [36] Ajit Srivastava, Meinrad Sidler, Adrien V. Allain, Dominik S. Lembke, Andras Kis, and Atac Imamoglu. Optically active quantum dots in monolayer WSe₂. *Nature Nanotechnology*, 10(6) :491–496, 2015. 18
- [37] Philipp Tonndorf, Robert Schmidt, Robert Schneider, Johannes Kern, Michele Buscema, Gary A. Steele, Andres Castellanos-Gomez, Herre S.J. van der Zant, Stefan Michaelis de Vasconcellos, and Rudolf Bratschitsch. Single-photon emission from localized excitons in an atomically thin semiconductor. *Optica*, 2(4) :347–352, 2015. 18
- [38] Andre K. Geim and Irina V. Grigorieva. Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(7459) :419–425, 2013. 18
- [39] Carmen Palacios-Berraquero, Dhiren M. Kara, Alejandro R-P Montblanch, Matteo Barbone, Pawel Latawiec, Duhee Yoon, Anna K. Ott, Marko Loncar, Andrea C. Ferrari, and Mete Atatüre. Large-scale quantum-emitter arrays in atomically thin semiconductors. *Nature Communications*, 8(1) :15093, 2017. 18
- [40] Chitrleema Chakraborty, Kenneth M. Goodfellow, and A. Nick Vamivakas. Localized emission from defects in MoSe₂ layers. *Optical Materials Express*, 6(6) :2081–2087, 2016. 18
- [41] K. Barthelmi, J. Klein, A. Hötger, L. Sigl, F. Sigger, E. Mitterreiter, S. Rey, Samuel Gyger, M. Lorke, M. Florian, et al. Atomistic defects as single-photon emitters in atomically thin MoS₂. *Applied Physics Letters*, 117(7), 2020. 18
- [42] Artur Branny, Gang Wang, Santosh Kumar, Cedric Robert, Benjamin Lassagne, Xavier Marie, Brian D. Gerardot, and Bernhard Urbaszek. Discrete quantum dot like emitters in monolayer MoSe₂ : Spatial mapping, magneto-optics, and charge tuning. *Applied Physics Letters*, 108(14), 2016. 18
- [43] J. Klein, M. Lorke, M. Florian, F. Sigger, L. Sigl, S. Rey, J. Wierzbowski, J. Cerne, K. Müller, E. Mitterreiter, et al. Site-selectively generated photon emitters in monolayer MoS₂ via local helium ion irradiation. *Nature Communications*, 10(1) :2755, 2019. 18

- [44] Julian Klein, Lukas Sigl, Samuel Gyger, Katja Barthelmi, Matthias Florian, Sergio Rey, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Frank Jahnke, Christoph Kastl, et al. Engineering the luminescence and generation of individual defect emitters in atomically thin MoS₂. *ACS Photonics*, 8(2) :669–677, 2021. 18
- [45] Jens-Christian Drawer, Victor Nikolaevich Mitryakhin, Hangyong Shan, Sven Stephan, Moritz Gittinger, Lukas Lackner, Bo Han, Gilbert Leibelng, Falk Eilenberger, Rounak Banerjee, et al. Monolayer-based single-photon source in a liquid-helium-free open cavity featuring 65% brightness and quantum coherence. *Nano Letters*, 2023. 18
- [46] Toan Trong Tran, Kerem Bray, Michael J. Ford, Milos Toth, and Igor Aharonovich. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature Nanotechnology*, 11(1) :37–41, 2016. 19
- [47] L.J. Martínez, Thomas Pelini, V. Waselowski, J.R. Maze, Bernard Gil, Guillaume Cassabois, and Vincent Jacques. Efficient single photon emission from a high-purity hexagonal boron nitride crystal. *Physical Review B*, 94(12) :121405, 2016. 19
- [48] Xiangzhi Li, Gabriella D. Shepard, Andrew Cupo, Nicolas Camporeale, Kamran Shayan, Yue Luo, Vincent Meunier, and Stefan Strauf. Nonmagnetic quantum emitters in boron nitride with ultranarrow and sideband-free emission spectra. *ACS Nano*, 11(7) :6652–6660, 2017. 19
- [49] Andreas Dietrich, M. Bürk, Elena S. Steiger, Lukas Antoniuk, Trong Toan Tran, Minh Nguyen, Igor Aharonovich, Fedor Jelezko, and Alexander Kubanek. Observation of Fourier transform limited lines in hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 98(8) :081414, 2018. 19
- [50] Toan Trong Tran, Christopher Elbadawi, Daniel Totonjian, Charlene J. Lobo, Gabriele Grosso, Hyowon Moon, Dirk R. Englund, Michael J. Ford, Igor Aharonovich, and Milos Toth. Robust multicolor single photon emission from point defects in hexagonal boron nitride. *ACS Nano*, 10(8) :7331–7338, 2016. 19
- [51] Noah Mendelson, Dipankar Chugh, Jeffrey R. Reimers, Tin S. Cheng, Andreas Gottscholl, Hu Long, Christopher J. Mellor, Alex Zettl, Vladimir Dyakonov, Peter H. Beton, et al. Identifying carbon as the source of visible single-photon emission from hexagonal boron nitride. *Nature Materials*, 20(3) :321–328, 2021. 19
- [52] Joshua Ziegler, Rachael Klaiss, Andrew Blaikie, David Miller, Viva R. Horowitz, and Benjamín J. Alemán. Deterministic quantum emitter formation in hexagonal boron nitride via controlled edge creation. *Nano Letters*, 19(3) :2121–2127, 2019. 20

-
- [53] Nicholas V. Proscia, Zav Shotan, Harishankar Jayakumar, Prithvi Reddy, Charles Cohen, Michael Dollar, Audrius Alkauskas, Marcus Doherty, Carlos A. Meriles, and Vinod M. Menon. Near-deterministic activation of room-temperature quantum emitters in hexagonal boron nitride. *Optica*, 5(9) :1128–1134, 2018. 20

Chapitre 2

Techniques expérimentales et traitement des données

Introduction

Après avoir mis en perspective les objectifs et l'état de l'art des émetteurs de photons uniques, nous présentons ici les méthodes expérimentales utilisées pour générer des centres colorés dans notre matériau de choix, hBN, et les caractériser.

Le nitrure de bore hexagonal étant un matériau 2D, la fabrication d'échantillons est spécifique à ce type de matériau. Nous détaillerons donc d'abord la technique d'obtention de nos échantillons.

Une fois que nous avons nos *flakes* de hBN, nous y créons des centres colorés de manière contrôlée en position par irradiation dans un microscope électronique à balayage (MEB). Nous décrivons donc le protocole expérimental suivi. Le MEB permet également de suivre la création des défauts grâce à la cathodoluminescence dont nous expliquerons le fonctionnement.

Les principales études menées durant cette thèse sont basées sur des techniques de caractérisation optique des propriétés quantiques des émetteurs. Pour ce faire, nous utilisons deux montages de microscopie confocale, qui permettent d'étudier des émetteurs individuels. Nous décrivons ces deux montages dans leur configuration de base. Les modifications et ajouts nécessaires à certaines mesures seront décrits dans les chapitres ultérieurs.

Enfin, nous consacrerons une partie au traitement des données provenant du comptage de photons.

2.1 Méthode de fabrication des échantillons : l'exfoliation mécanique

Les matériaux 2D, aussi appelés matériaux de van der Waals, sont des matériaux dont les interactions au sein d'une couche atomique sont bien plus fortes que les interactions entre couches atomiques. Ces dernières correspondent à des interactions de type van der Waals, et non à des liaisons covalentes comme c'est le cas pour les interactions entre atomes du plan. Le représentant le plus connu de cette catégorie de matériaux est le graphène.

Les matériaux 2D ont longtemps été étudiés sous forme massive (*bulk*) ou de nanotubes, ne mettant pas à l'honneur leur caractéristique lamellaire, à cause du manque de techniques pour isoler des *flakes* : des monocristaux d'un matériau 2D d'épaisseur nanométrique et de largeur micrométrique, déposés sur un substrat.

Les premiers à avoir réussi à obtenir des échantillons de ce type sont Konstantin Novoselov et Andre Geim en 2004, en exfoliant mécaniquement des *flakes* de graphène grâce à du ruban adhésif [1].

Depuis, cette technique a été appliquée à d'autres matériaux 2D et adaptée pour prendre en compte la spécificité de chacun d'entre eux.

La croissance des échantillons de hBN étudiés durant cette thèse a été effectuée à haute pression et haute température (HPHT) au NIMS (Japon) [2]. Les cristaux massifs sont ensuite exfoliés sur un substrat silicium (Si) ou silicium avec une couche de 300 nm de silice (SiO₂/Si). Les exfoliations ont été réalisées par Aurélie Pierret et Michael Rosticher, ingénieurs de recherche au LPENS.

Voici leur protocole :

1. Nettoyage du substrat à l'acétone dans un bécher, le tout dans un bain à ultrasons pendant 5 min.
2. Rinçage du substrat à l'isopropanol dans un bécher, le tout dans un bain à ultrasons pendant 5 min.
3. Séchage du substrat à la soufflette d'azote ultrapur.
4. Vérification de la propreté du substrat au microscope optique.
5. *Optionnel* : Traitement au plasma O₂ du substrat pendant 1 minute, afin de créer des charges qui facilitent l'adhésion des *flakes* sur le substrat.
6. Exfoliation au scotch (ou au PDMS Gel Pack). Les étapes sont les suivantes :
 - (a) poser un morceau du cristal à exfolier sur le scotch,
 - (b) affiner ce morceau en pliant et dépliant le scotch plusieurs fois sur lui-même,
 - (c) poser le substrat sur la partie d'intérêt du scotch où on voit des *flakes* grands et fins,
 - (d) enlever les bulles d'air,

(e) enlever le scotch doucement, perpendiculairement à la surface.

On ne nettoie pas l'échantillon après exfoliation. D'une part, le scotch dont on se sert (généralement utilisé pour fixer les substrats dans certaines étapes de fabrication), ainsi que le PDMS, laissent très peu de résidus. Le nettoyage n'est donc pas nécessaire. D'autre part, on suppose que les feuillets supérieurs sont exfoliés lors du retrait du scotch (ou PDMS), laissant la surface supérieure des *flakes* sur le substrat exemptes de résidus. Nettoyer avec de l'acétone puis de l'isopropanol aurait plutôt tendance à salir la surface des *flakes*.

Le résultat de l'exfoliation mécanique (nombre de *flakes* exfoliés sur le substrat et leurs surfaces) varie selon la personne réalisant l'exfoliation. Dans notre cas, il était intéressant d'avoir beaucoup de *flakes* afin de pouvoir en choisir avec différentes épaisseurs. De plus, leur surface doit être grande afin de pouvoir réaliser plusieurs irradiations par *flake*.

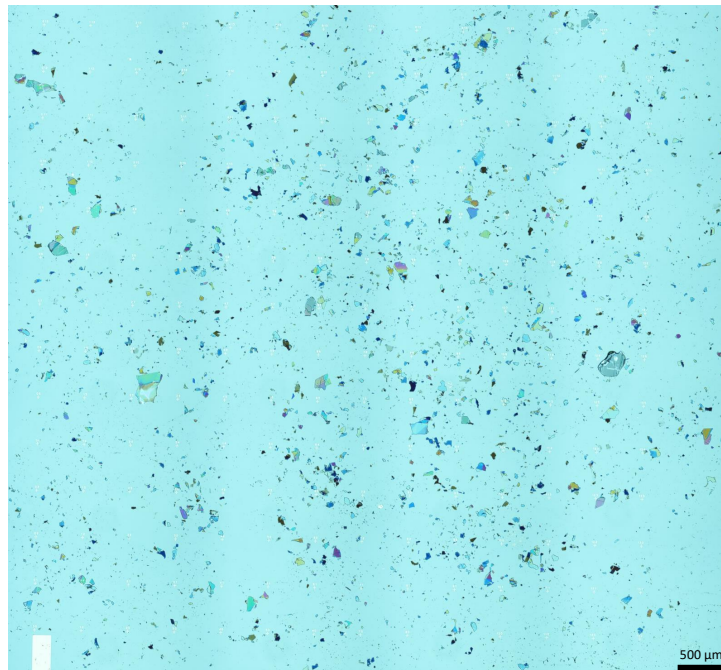


FIGURE 2.1 – Image au microscope optique d'un échantillon typique où du hBN a été exfolié sur substrat silicium. Chaque morceau coloré est un *flake*.

2.2 Microscope électronique à balayage : irradiations et cathodoluminescence

Les centres bleus dans hBN sont créés par irradiation électronique de *flakes* de hBN. Nous allons présenter dans cette partie les fonctionnalités du microscope électronique à balayage (MEB) que nous avons utilisées.

Les irradiations et la manipulation générale du MEB (imagerie et cathodoluminescence) pour la réalisation des travaux présentés dans cette thèse a été effectuée par Sébastien Roux, sur un microscope électronique à balayage JEOL 7001F.

Sébastien Roux et son prédécesseur Alexandre Plaud ayant tous les deux travaillé sur ce MEB, certaines parties de cette section reprennent des éléments de leurs manuscrits de thèse [3, 4], où de plus amples explications sont fournies.

2.2.1 Imagerie MEB

Le MEB permet d'imager la surface de l'échantillon en collectant les électrons dits "secondaires". Ce sont des électrons de cœur arrachés lors des collisions entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon. Ils sont émis à proximité de la surface. Ainsi, une image MEB obtenue avec ces électrons informe sur la surface de l'échantillon. Afin d'obtenir une image, le faisceau d'électrons focalisé vient balayer l'échantillon. A chaque position du faisceau va correspondre une intensité du signal détecté, ce qui permet de reconstruire l'image. La résolution de l'image obtenue est nanométrique, très inférieure à celle d'un microscope optique de quelques centaines de nanomètres, qui est limitée par la diffraction de la lumière visible.

2.2.2 Irradiations

Le protocole d'irradiation a été mis en place par Julien Barjon, Aymeric Delteil, Alexandre Plaud et Sébastien Roux. L'intensité et le temps d'irradiation ont été variés sur plusieurs ordres de grandeur afin de déterminer les paramètres à utiliser pour créer avec certitude des centres colorés bleus à chaque irradiation. Les paramètres d'irradiation retenus et utilisés par défaut dans cette thèse sont : 15 kV, 9 nA, 10 minutes, avec un faisceau légèrement défocalisé de diamètre ~ 300 nm. Le diamètre du faisceau d'électrons est estimé en irradiant le substrat, puis en imageant l'irradiation et en ajustant la différence d'intensité sur le substrat par une gaussienne.

Le protocole d'irradiation est le suivant :

1. Répérage des *flakes* à irradier dans des conditions d'observation à faible puissance (par exemple 5 kV, 10 pA) afin d'éviter de créer des centres à cette étape. On choisit l'emplacement des irradiations sur chaque *flake*, loin (à 3 μm minimum) des bords du *flake* et des défauts structurels.
2. Réglage du faisceau d'électrons dans les conditions d'irradiation à proximité du *flake* à irradier.
3. Irradiation de la zone choisie sur le *flake* en mode "spot", c'est-à-dire sans balayage.
4. Le faisceau d'électrons est arrêté lorsque le temps d'irradiation souhaité est atteint.

2.2.3 Cathodoluminescence

La cathodoluminescence (CL) est un processus de luminescence lié à la désexcitation d'un matériau qui a été excité par des électrons. Le fait d'utiliser des électrons et non un laser permet entre autres de travailler dans des gammes d'énergie d'excitation qui ne sont pas accessibles optiquement. Dans la gamme UV en particulier, peu de lasers sont disponibles. L'excitation électronique est donc une bonne alternative. La résolution spatiale nanométrique de l'excitation par faisceau d'électrons est un autre avantage de la cathodoluminescence. Il faut cependant être prudent quant à l'interprétation des spectres de cathodoluminescence car ceux-ci peuvent parfois différer de ceux acquis en photoluminescence. Cela a par exemple été observé par Hayee *et al.* avec différents centres colorés dans hBN [5].

Le niveau excité d'un centre coloré parvient à être peuplé de multiples façons en cathodoluminescence, comme le montre la figure 2.2. Cela a récemment été étudié par Varkentina *et al.* [6], qui s'intéressent à la cathodoluminescence d'un défaut émettant à 4,1 eV dans hBN. Les auteurs ont établi que le mécanisme principal d'excitation de ce défaut s'effectue par le transfert d'énergie depuis un plasmon de volume (*bulk plasmon*). En raison du lien entre le défaut à 4,1 eV et les centres bleus étudiés durant cette thèse (voir section 3.2.2.2), il est probable que le même mécanisme soit impliqué pour les centres bleus.

Voici les différentes étapes correspondant à l'excitation du centre coloré par un plasmon de volume :

1. Les collisions entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon excitent un plasmon de volume.
2. Le plasmon cède son énergie à des paires électron-trou.
3. Les électrons et trous disposent initialement d'une grande énergie cinétique, puis ils relaxent rapidement en bord de bande, notamment par émission de phonons. Ils forment alors un gaz d'excitons.
4. Les excitons diffusent en bord de bande durant leur temps de vie avant de se désexciter.
5. La désexcitation de l'exciton peut avoir lieu sous forme de peuplement du niveau excité du centre coloré.

Ainsi, si le transfert d'énergie depuis le plasmon de volume est le processus dominant d'excitation du centre coloré, alors cette excitation a lieu indirectement à travers la désexcitation d'un exciton. A contrario, l'excitation optique est directe dans le cas de l'excitation résonante, ou ne fait intervenir que les phonons dans le cas de l'excitation non-résonante.

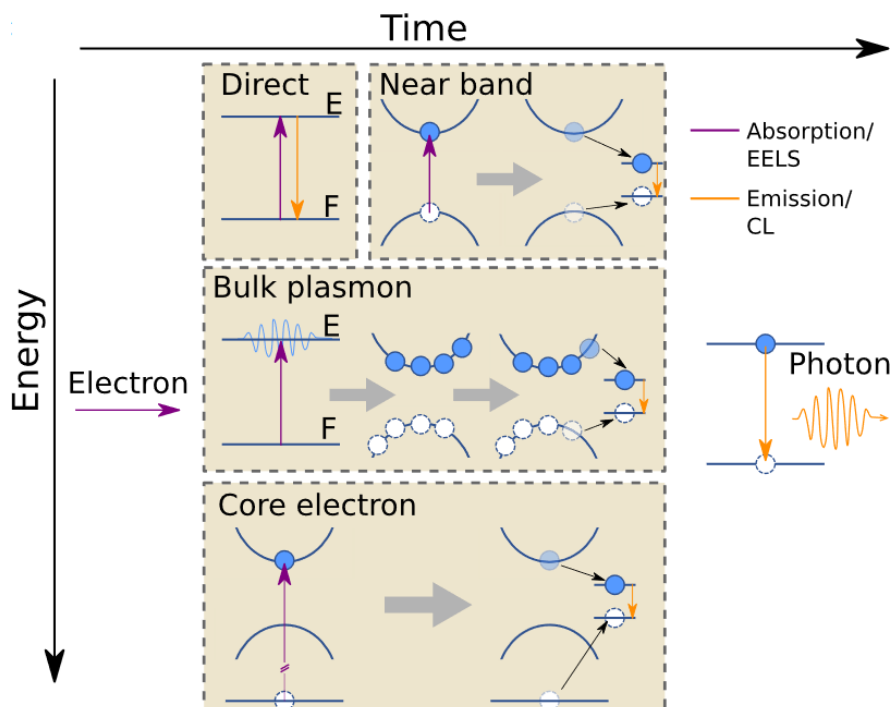


FIGURE 2.2 – Processus d’excitation d’un centre coloré suite à la diffusion d’électrons. Un événement de diffusion inélastique et relativiste d’un électron dans un solide peut générer différentes excitations (flèches verticales violettes) : transition optique directe, transition d’excitation en bord de bande, excitation d’un plasmon de volume et transitions depuis les états de cœur. Les excitations impliquant plusieurs particules (excitons, plasmons de volume et de surface, etc.) sont représentées entre un état fondamental (F) et excité (E). Celles-ci peuvent relaxer à travers différents chemins (flèches noires), ce qui mènera à l’excitation d’un niveau d’énergie final optiquement brillant et à l’émission d’un photon (flèches verticales orange). Figure tirée de Varkentina *et al.* [6].

2.3 Montages expérimentaux principaux : microscopes confocaux

Les principales études menées durant cette thèse consistent en des expériences d’optique quantique sur un système à l’état solide. Nous allons donc détailler ici les bases expérimentales pour la caractérisation optique de ce type d’échantillons.

Microscopie confocale

Pour étudier optiquement les centres colorés, nous utilisons un microscope confocal. Ce type de microscope est particulièrement adapté aux études à l’échelle de l’objet individuel. Tout d’abord, le faisceau laser utilisé pour exciter de manière non résonante le centre coloré est focalisé à l’emplacement de l’émetteur. Cela permet de l’exciter efficacement et sélectivement. En se désexcitant, le centre émet un signal de photoluminescence (PL), col-

lecté par le même objectif. Ce signal émerge alors collimaté par l'objectif. Afin de séparer le laser du signal de photoluminescence, on utilise un miroir dichroïque. Cette technique fonctionne seulement lorsque l'excitation n'est pas résonante : la longueur d'onde du laser est différente de celle de la PL, ce qui permet l'utilisation de techniques de filtrage en fréquence. Le signal de PL est ensuite focalisé grâce à une lentille sur un trou de confocalité, qui est habituellement un sténopé, mais le cœur d'une fibre monomode convient également. Tout signal qui ne provient pas de l'emplacement du point focal va être éliminé grâce à ce système de filtrage spatial. Cela inclut le signal parasite latéral provenant d'un autre point de l'échantillon ou bien de la lumière ambiante, mais aussi le signal en profondeur dans l'échantillon provenant d'autres plans que le plan focal. Après ce filtrage spatial, le signal de PL est dirigé vers les détecteurs. Le rapport signal sur bruit est alors maximisé grâce à la configuration confocale du microscope.

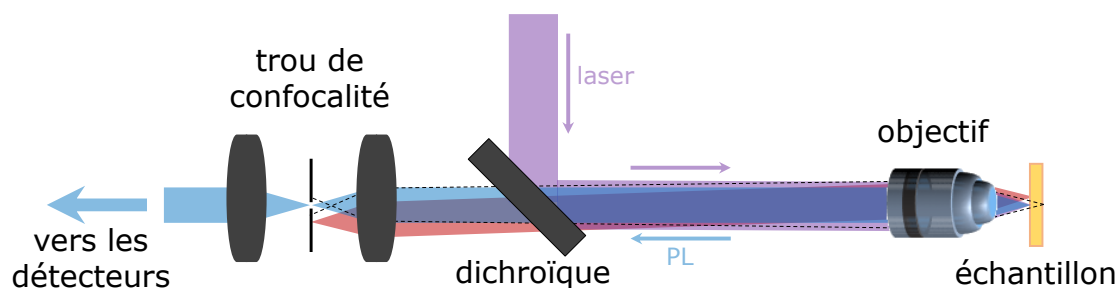


FIGURE 2.3 – Principe de la microscopie confocale : le filtrage spatial du signal. Le laser d'excitation (en violet) est focalisé sur l'échantillon. Seule la PL (en bleu) provenant du point focal de l'objectif va passer le filtrage spatial réalisé par le trou de confocalité. Le signal provenant d'un autre point latéral de l'échantillon (en rouge) est focalisé par la lentille en dehors du trou de confocalité. Le signal provenant d'un point hors du plan focal (en pointillés) n'est pas focalisé par la lentille au niveau du trou de confocalité. Schéma inspiré de [7].

Pour pouvoir localiser le *flake* à étudier, le microscope est également équipé d'une lampe blanche ou UV éclairant l'échantillon. Grâce à une caméra CCD, on peut ainsi visualiser la surface de l'échantillon sur une zone de quelques dizaines de microns de côté. La taille typique d'un substrat étant de $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, on déplace l'échantillon jusqu'à trouver la zone d'intérêt.

Afin de cartographier les centres colorés présents dans nos *flakes*, il est possible d'imager la photoluminescence de l'échantillon en le balayant devant le faisceau laser et en collectant le signal en chaque point. L'image est ensuite reconstituée grâce à ces données. Un exemple de carte confocale est montré en figure 2.4, où l'on peut voir un *flake* entier. Le *flake* ressort par rapport au substrat en raison de la luminescence de fond du cristal de hBN. Les bords du haut sont bien délimités car ils photoluminescent à cause des défauts structuraux présents suite à la rupture du cristal. Ce *flake* a été irradié par un faisceau d'électrons à 4 positions. On observe du signal de photoluminescence au centre de 3 irradiations en raison de la création de centres colorés.

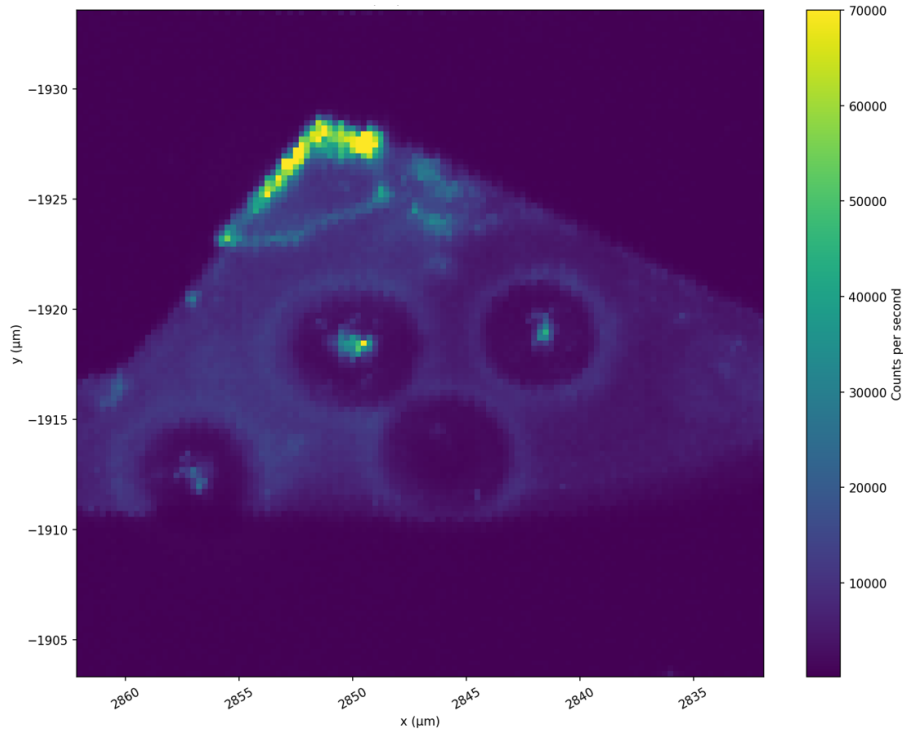


FIGURE 2.4 – Carte confocale à température ambiante d'un *flake* de hBN sur substrat silicium provenant du même échantillon que celui montré en figure 2.1. Le *flake* a été irradié à 4 positions créant des centres colorés émettant de la PL. La PL est filtrée avec un filtre passe-bande centré à 434 nm, de largeur 17 nm.

Excitation

Durant cette thèse, le laser utilisé majoritairement est une diode laser PicoQuant LDH Série émettant à 405 nm. Cela nous permet d'utiliser un miroir dichroïque à 414 nm. Cette diode laser peut fonctionner en régime continu comme impulsionnel avec une fréquence de répétition réglable entre 300 kHz et 80 MHz. En règle générale, nous l'avons utilisée en mode impulsionnel car c'est dans ce régime qu'il est possible d'obtenir des photons uniques à la demande, condition indispensable aux applications en technologies quantiques. L'excitation impulsionnelle a aussi l'avantage de limiter l'émission du fond du matériau, ainsi que de permettre des mesures résolues en temps, notamment la mesure du temps de vie T_1 . La fréquence de répétition du laser, $f_r = 80$ MHz, est choisie afin de maximiser le taux d'émission, tout en excitant assez peu souvent le centre pour permettre sa désexcitation complète entre chaque impulsion ($f_r \gg 1/T_1$).

La puissance du laser est généralement réglée à $400 \mu\text{W}$ afin d'avoir un taux de détection assez élevé, tout en restant en dessous de la saturation (voir section 3.1.1.3).

Dans le chapitre 4, un autre type d'excitation est utilisé et y sera détaillé.

Détection

Le signal de photoluminescence peut être détecté par deux photodiodes à avalanche (APDs) en configuration Hanbury Brown et Twiss, ou bien par un spectromètre.

Les deux APDs permettent de détecter les photons émis avec une grande sensibilité et résolution temporelle. En effet, un photon crée une unique impulsion électrique lors d'un processus d'ionisation au sein du photodétecteur, qui est ensuite amplifiée afin d'être mesurée. Les APDs utilisées sont de la marque MicroPhotonDevices (MPD). Elles ont une efficacité quantique d'environ 30 % à 435 nm, ce qui est la meilleure efficacité disponible à cette longueur d'onde parmi les APDs ayant une résolution temporelle significativement plus courte que le temps de vie de nos émetteurs. Leur résolution temporelle est de 260 ps. Elles ont un temps mort de 76 ns et un signal d'obscurité de moins de 50 coups/s. Comme la brillance de l'émetteur est toujours au moins 10 fois supérieure à ces coups sombres, leur impact sur le résultat des mesures effectuées est limité.

Les APDs sont ensuite reliées à une carte de comptage qui mesure et enregistre le temps d'arrivée de chaque impulsion électrique, et permet d'effectuer des mesures résolues en temps, comme le temps de vie et les corrélations de photons.

Le spectromètre (Princeton Instrument) permet de réaliser des spectres dans le domaine visible. Les mesures de spectres viennent compléter l'information donnée par les APDs en permettant de déterminer la longueur d'onde des photons émis par la source, ses fluctuations en longueur d'onde (diffusion spectrale) et l'éventuel élargissement spectral de la transition. Il comporte trois réseaux de diffraction (300, 600 et 1800 traits par millimètre) venant disperser la lumière sur une caméra CCD refroidie à -80°C à l'aide d'une sonde Peltier. La résolution maximale du spectromètre est de $150 \mu\text{eV}$, correspondant au réseau le plus fin. Nous verrons dans le chapitre 4 que cette résolution est insuffisante pour certaines caractérisations fines. Nous introduirons alors une autre méthode permettant d'obtenir des informations plus précises sur la transition étudiée.

Deux montages : les microscopes confocaux Olympus et Optidry

Deux montages de microscopie confocale ont été utilisés pendant ma thèse.

Le premier est un microscope confocal Olympus fonctionnant uniquement à température ambiante. La confocalité est réalisée grâce à un objectif Olympus d'ouverture numérique 0,95 qui focalise la lumière laser sur l'échantillon et collecte la PL. Un sténopé de 100 nm de diamètre joue le rôle de trou de confocalité. La carte de comptage utilisée sur ce montage est une carte PicoHarp 300 de la marque PicoQuant. L'échantillon est positionné grâce à des positionneurs piézoélectriques Smaract qui peuvent parcourir plus de 3 cm dans les trois directions avec une précision de 1 nm.

Ce montage est principalement utilisé dans le chapitre 3.

Le deuxième montage est un microscope confocal dotée d'un cryostat Optidry 200 de la marque MyCryoFirm. C'est un cryostat à circuit fermé permettant d'étudier l'échantillon à basse température, jusqu'à 3 K. L'intérêt est de diminuer drastiquement l'influence de

l'environnement sur l'émetteur, notamment le couplage avec les phonons du cristal de hBN. Le spectre s'en trouve ainsi affiné et les propriétés de cohérence de l'émetteur sont bien meilleures. Cependant, descendre à de telles températures impose des contraintes sur les éléments se situant à l'intérieur du cryostat : l'objectif et les positionneurs. L'objectif supportant de telles contraintes a une ouverture numérique plus petite : 0,82. La PL collectée est ensuite focalisée dans le cœur d'une fibre monomode (quelques μm) qui joue le rôle de trou de confocalité. L'autre extrémité de la fibre est branchée aux APDs, elles-mêmes connectées à une carte de comptage TimeTagger 20 de la marque Swabian Instruments.

Le déplacement de l'échantillon quant à lui s'effectue avec une combinaison de positionneurs et de scanners Attocube, respectivement pour les grands et petits déplacements. La précision des scanners est semblable à celle de positionneurs Smaract, cependant ils ne peuvent parcourir que 40 μm . Ils subissent également de l'hystérésis : pour une certaine tension appliquée (et qui est à l'origine du déplacement du scanner) la position du scanner ne sera pas la même selon qu'on atteigne cette consigne depuis une tension inférieure ou supérieure.

Ce montage est utilisé pour les études des chapitres 4 et 5, après avoir été adapté afin d'atteindre les objectifs fixés.

Le schéma 2.5, commun aux deux montages, résume les éléments principaux les constituant.

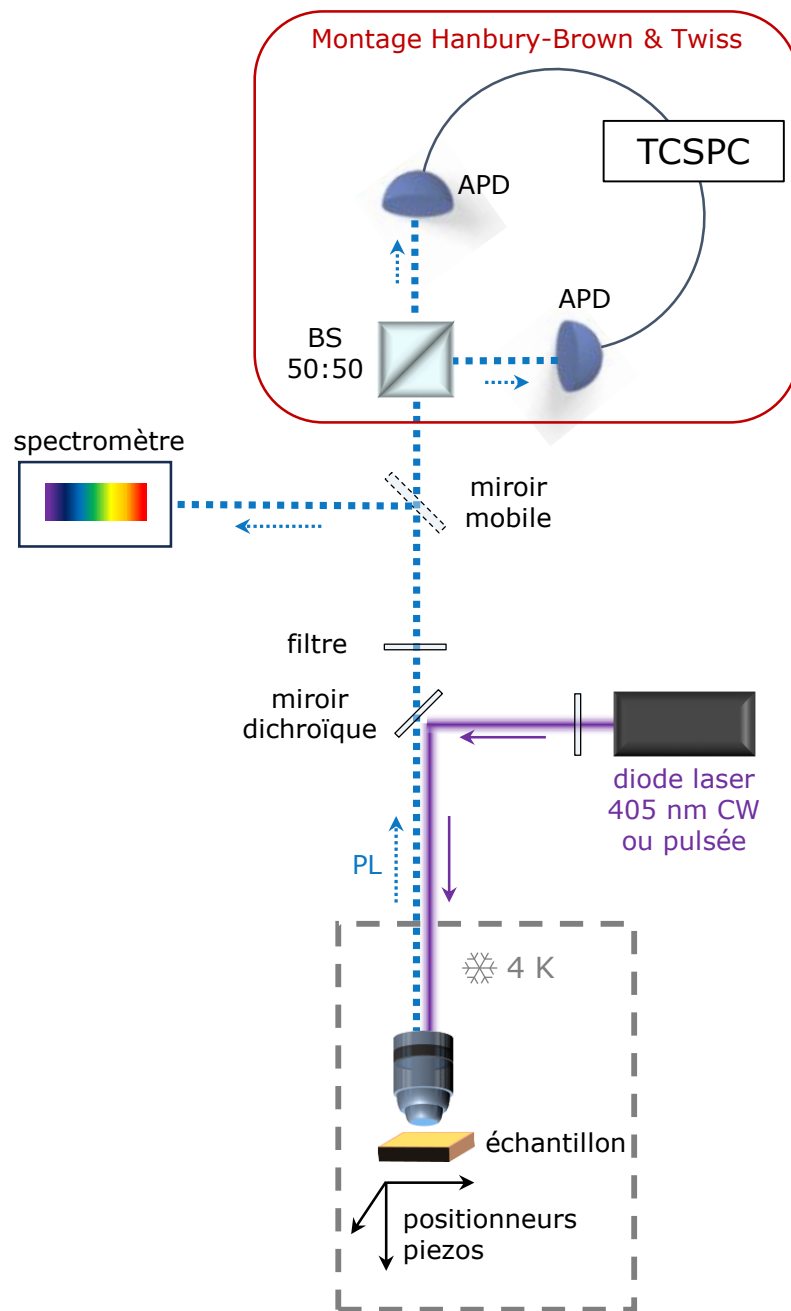


FIGURE 2.5 – Schéma de principe commun aux deux montages. Pour en simplifier la lecture, la confocalité n'est pas représentée. BS = lame séparatrice (*beam splitter*), TCSPC = carte de comptage (*Time-correlated single photon counting*).

2.4 Traitement des données

2.4.1 Fonctions d'autocorrélation d'intensité $g^{(2)}(\tau)$

Une fois la mesure de corrélations effectuée grâce au montage HBT, nous avons à notre disposition les données brutes listant les photons détectés, le numéro du canal de détection et leur temps d'arrivée. Il s'agit alors de mettre en forme ces données afin d'obtenir $g^{(2)}(\tau)$.

Deux méthodes de traitement de données existent selon l'information que l'on veut extraire de cette fonction.

La première est la méthode *start-stop*, qui consiste à ne calculer que les délais entre photons consécutifs (figure 2.6). Il faut noter que l'on ne prend en compte que les photons consécutifs arrivant chacun sur un détecteur différent, afin d'éviter l'artéfact dû au temps mort de l'APD qui peut facilement surestimer le délai entre deux photons consécutifs arrivant sur le même détecteur. Avec cette méthode, le temps de calcul est proportionnel au nombre de photons N détectés. Cependant, pour les délais longs, cette méthode de calcul diffère de la "vraie" fonction $g^{(2)}(\tau)$, en faisant apparaître artificiellement du *bunching* car elle privilégie les paires de photons proches dans le temps (fig. 2.6). Le *start-stop* est donc adapté lorsque l'on considère la valeur de la fonction $g^{(2)}(\tau)$ aux délais courts, par exemple, pour établir la présence d'*antibunching* au délai nul. La limite de validité en terme de délais du *start-stop* est d'autant plus faible que le taux de comptage de l'émetteur est élevé.

La deuxième méthode est conforme à la définition de $g^{(2)}(\tau)$ et consiste à calculer les délais entre tous les photons détectés (figure 2.6). À nouveau, on ne considère que les photons ayant chacun été détecté par une APD différente. Avec cette méthode, le temps de calcul est proportionnel à N^2 . Elle est adaptée lorsque l'on s'intéresse à des délais longs entre les photons. À titre d'exemple, on peut établir la présence de *bunching* pour $\tau \neq 0$ indiquant du *blinking* pendant la mesure et donc, en excitation non résonante, la présence d'un troisième niveau du système [8].

Lorsque l'on mesure des coïncidences en excitation impulsionnelle, on peut, lors du traitement de données, les présenter sous forme d'histogramme ou sous forme résolue en temps. Il s'agit simplement d'une différence de *binning* choisi. Sous forme d'histogramme, toutes les coïncidences comptabilisées pendant une période du laser sont regroupées dans une seule barre. La valeur de $g^{(2)}(\tau = 0)$ est calculée en faisant le rapport entre le nombre de coïncidences au délai nul et la moyenne du nombre de coïncidences des 10 pics latéraux.

Pour améliorer la valeur de $g^{(2)}(0)$ lorsque l'on s'intéresse à la pureté d'un émetteur, on peut post-sélectionner les photons à prendre en compte lors du traitement de données. On effectue généralement cette post-sélection selon le délai des photons par rapport à l'impulsion laser.

En effet, la durée relativement longue de l'impulsion laser (quelques centaines de picosecondes) peut parfois permettre à l'émetteur d'être excité deux fois par la même impulsion.

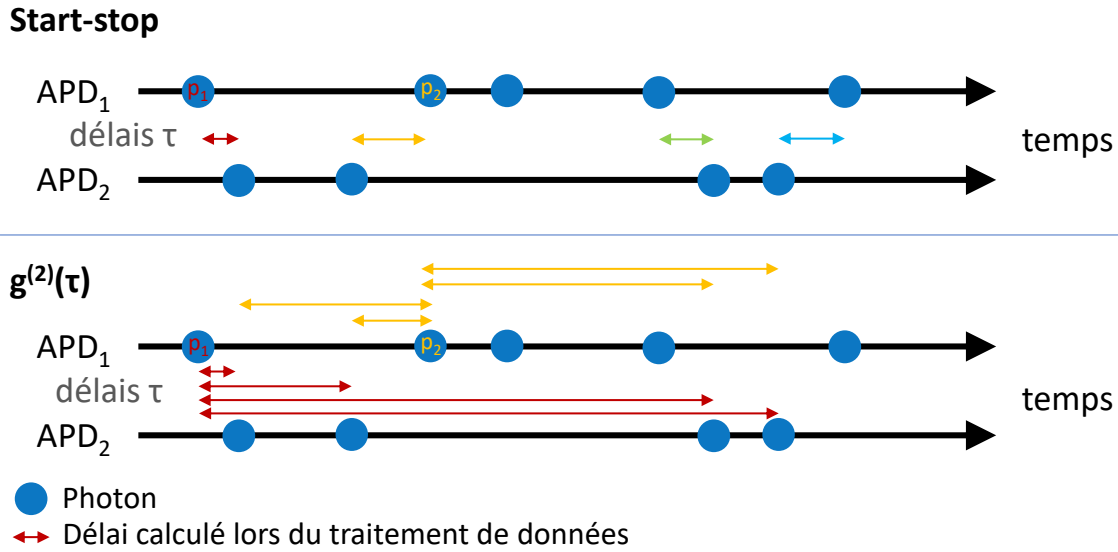


FIGURE 2.6 – Comparaison entre les deux méthodes de traitement de données : le start-stop et le $g^{(2)}(\tau)$. Pour le start-stop, seuls les délais entre photons consécutifs (arrivant chacun sur une APD différente) sont pris en compte. Pour le $g^{(2)}(\tau)$ les délais entre tous les photons (arrivant chacun sur une APD différente) sont calculés. Sur le schéma de cette méthode, seuls les délais pour le photon p_1 et pour le photon p_2 sont représentés pour une question de lisibilité.

Cet artefact dû à la durée de l'impulsion impacte négativement la mesure de pureté. On peut alors exclure les premiers photons émis pendant et juste après l'impulsion laser, afin d'éliminer du traitement de données les éventuelles réexcitations. De plus, l'émission parasite émise par le fond a souvent lieu rapidement après l'excitation. Pour ces deux raisons, on écarte généralement les premiers photons détectés au voisinage de l'impulsion laser (à moins d'une nanoseconde après celle-ci).

On peut aussi éliminer les photons émis longtemps après l'impulsion laser car le rapport signal sur bruit entre ce faible nombre de photons et les coups sombres des APDs risquent là aussi de dégrader la valeur du $g^{(2)}(0)$.

La figure 2.7 résume la post-sélection effectuée.

2.4.2 Calcul des incertitudes liées au comptage de photons

Lorsque l'on veut mesurer des statistiques de photons, une incertitude intrinsèque est liée aux pertes de photons entre la source et les détecteurs. Ces pertes peuvent survenir à divers endroits du montage : au niveau des optiques, du détecteur, etc. Chaque détection est ainsi un événement aléatoire et indépendant de la détection précédente. Les événements de détection suivent donc une statistique poissonnienne, quelle que soit la statistique de la source elle-même (sous-poissonnienne dans le cas d'une source de photon unique). L'incertitude sur le nombre d'événements de détection N est donc l'écart-type d'une loi

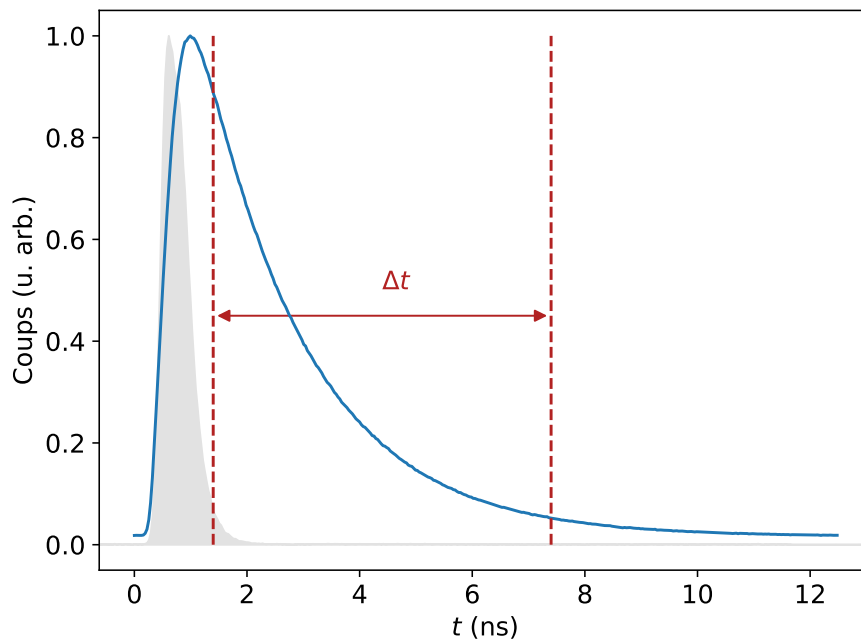


FIGURE 2.7 – Post-sélection. La réponse instrumentale (durée de l’impulsion laser + résolution temporelle des APDs) est indiquée par la courbe pleine grise de largeur à mi-hauteur égale à 550 ps. La courbe bleue représente le nombre de photons détectés en fonction du temps suite à l’impulsion laser. Lors du traitement des données pour déterminer la pureté d’un émetteur, on ne conserve que les photons compris dans la fenêtre de post-sélection Δt .

de Poisson, soit \sqrt{N} .

Conclusion

Grâce à l’exfoliation mécanique, nous avons à disposition des *flakes* de hBN, qui peuvent par la suite être irradiées au MEB selon le protocole décrit, afin d’y créer des centres colorés bleus.

Les propriétés de ces émetteurs sont alors étudiées principalement de manière optique, en utilisant deux montages de microscopie confocale, chacun ayant leurs avantages propres (taux de collection, température accessible). Plus précisément, les expériences menées se basent sur des techniques de comptage de photons et de spectroscopie qui vont être déclinées sous différentes versions dans les prochains chapitres, afin de caractériser les propriétés quantiques de l’émission des centres bleus dans hBN.

Bibliographie

- [1] Kostya S. Novoselov, Andre K. Geim, Sergei V. Morozov, De-eng Jiang, Yanshui Zhang, Sergey V. Dubonos, Irina V. Grigorieva, and Alexandr A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696) :666–669, 2004. 30
- [2] Takashi Taniguchi and Kenji Watanabe. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba–BN solvent. *Journal of crystal growth*, 303(2) :525–529, 2007. 30
- [3] Sébastien Roux. *Excitons dans le nitrure de bore hexagonal et ses homostructures en rotation : propriétés de volume, aux surfaces et aux interfaces*. PhD thesis, université Paris-Saclay, 2023. 32
- [4] Alexandre Plaud. *Excitons dans le nitrure de bore lamellaire : étude des phases hexagonale, rhomboédrique et d’hétérostructures 2D*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2020. 32
- [5] Fariah Hayee, Leo Yu, Jingyuan Linda Zhang, Christopher J. Ciccarino, Minh Nguyen, Ann F. Marshall, Igor Aharonovich, Jelena Vučković, Prineha Narang, Tony F. Heinz, et al. Revealing multiple classes of stable quantum emitters in hexagonal boron nitride with correlated optical and electron microscopy. *Nature Materials*, 19(5) :534–539, 2020. 33
- [6] Nadezda Varkentina, Yves Auad, Steffi Y. Woo, Alberto Zobelli, Laura Bocher, Jean-Denis Blazit, Xiaoyan Li, Marcel Tencé, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, et al. Cathodoluminescence excitation spectroscopy : Nanoscale imaging of excitation pathways. *Science Advances*, 8(40) :eabq4947, 2022. 33, 34
- [7] Louis Nicolas. *Spectroscopie haute résolution d’ensembles de centres colorés du diamant pour des expériences d’optique quantique*. PhD thesis, Université Paris Sciences et Lettres, 2019. 35
- [8] Marcelo Davanço, C. Stephen Hellberg, Serkan Ates, Antonio Badolato, and Kartik Srinivasan. Multiple time scale blinking in InAs quantum dot single-photon sources. *Physical Review B*, 89(16) :161303, 2014. 40

Chapitre 3

Propriétés optiques et génération des centres bleus dans hBN

Introduction

Dans ce chapitre, nous commencerons par détailler les différentes mesures optiques effectuées afin de déterminer les propriétés photophysiques de centres colorés bleus dans hBN à l'échelle de l'émetteur individuel. Ensuite, nous nous intéresserons au processus de génération de ces centres par irradiation électronique, et aux prérequis nécessaires au succès des irradiations. Enfin, nous donnerons quelques pistes quant à la nature du défaut.

3.1 Propriétés optiques de centres bleus individuels

A mon arrivée au GEMaC, les centres colorés bleus dans le nitrure de bore hexagonal avaient déjà pu être stabilisés pour être étudiés optiquement par l'équipe. Cependant, les études précédentes s'étaient limitées à des ensembles d'émetteurs. Mon premier objectif a donc été d'isoler et d'étudier ces centres individuellement. Dans ce but, nous avons modifié les conditions habituelles d'irradiation en choisissant un diamètre du faisceau plus large ($\sim 1 \mu\text{m}$) et un temps d'irradiation plus court (300 ou 600 s). De même, nous avons choisi un *flake* assez fin de 30 nm d'épaisseur (mesurée par AFM), tout cela afin de créer moins de centres pour qu'ils soient plus facilement isolables. Par la suite, nous avons établi que ces conditions n'étaient pas nécessairement requises pour obtenir des centres colorés individualisables.

Les résultats présentés dans cette partie ont donné lieu à une publication dans Nature Communications intitulée "Position-controlled quantum emitters with reproducible emission wavelength in hexagonal boron nitride" [1].

3.1.1 Photophysique d'un émetteur individuel à température ambiante

Toutes les mesures à température ambiante présentées dans cette section ont été effectuées sur le même émetteur individuel, que l'on note SPE_1 , et qui présente des caractéristiques typiques d'un centre bleu.

3.1.1.1 Spectre à température ambiante

La figure 3.1 montre un spectre d'émission de SPE_1 . L'émission est concentrée à 440 nm dans un pic comprenant la raie à zéro phonon (ZPL, *zero-phonon line*). La raie à zéro phonon est définie comme la raie associée à la transition entre les énergies les plus basses de l'état excité et de l'état fondamental. Elle est élargie par les phonons acoustiques. La largeur de raie est de 12 nm à température ambiante. On peut également voir la réplique de phonons optiques autour de 465 nm, qui correspond à l'émission d'un photon et d'un phonon.

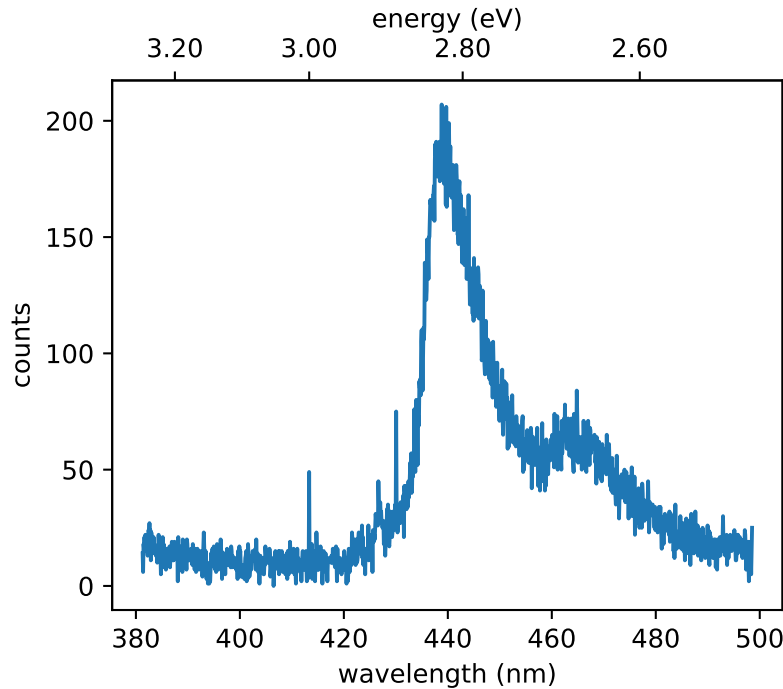


FIGURE 3.1 – Spectre d'émission d'un émetteur individuel, $t_{int} = 60$ s, filtre passe-haut 420 nm.

3.1.1.2 Mesures résolues en temps : temps de vie et $g^{(2)}(\tau)$

La première mesure résolue en temps que nous avons réalisée est une mesure de temps de vie. Elle s'effectue de la manière suivante : un laser émet une impulsion qui excite

l'émetteur. Ce dernier se désexcite par émission spontanée. On trace alors l'histogramme de la différence temporelle entre le signal d'horloge du laser et l'instant de détection du photon émis par émission spontanée. On obtient ainsi le déclin de fluorescence de l'émetteur, dont on peut extraire le temps de vie du niveau excité.

Une mesure du temps de vie de l'émetteur SPE_1 est montrée figure 3.2. En ajustant le déclin par une exponentielle décroissante, on obtient une valeur du temps de vie $\tau = 1,85$ ns. Cette valeur est représentative de la famille des centres colorés bleus dans hBN (voir 3.1.2). Le temps de vie du niveau excité peut être considéré comme court, ce qui est un avantage car cela donne théoriquement la possibilité d'obtenir un taux d'émission élevé allant jusqu'à 500 millions de photons par seconde (0,5 GHz).

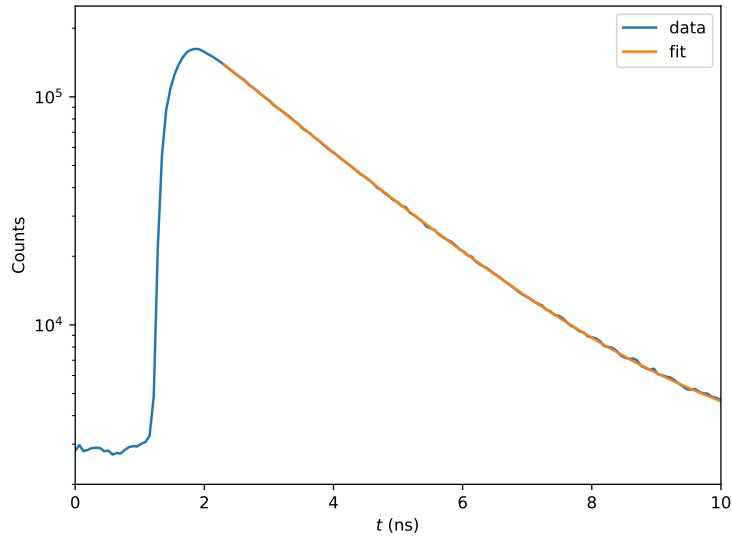


FIGURE 3.2 – Déclin de fluorescence d'un émetteur individuel, filtre passe-bande centré à 434 nm, de largeur 17 nm. La courbe orange est un ajustement des données par une exponentielle décroissante.

La deuxième mesure résolue en temps que nous avons effectuée est une mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité $g^{(2)}(\tau)$ de la façon détaillée dans les sections 1.1.2 et 2.4.1. Le but est de mettre en évidence le caractère quantique de la lumière émise par les centres colorés. La figure 3.3 révèle un dégroupement de photon (*antibunching*) notable. En effet, nous obtenons une valeur $g^{(2)}(\tau = 0) = 0,12 \pm 0,01$ donc bien en dessous de la limite classique : $g^{(2)}(\tau = 0) \geq 1$, et de la limite d'un émetteur de photons uniques individuel : $g^{(2)}(\tau = 0) \geq 0,5$.

3.1.1.3 Taux de comptage et saturation

On peut extraire le taux de comptage mesuré pendant 5 minutes du même jeu de données que celui du temps de vie et du $g^{(2)}(\tau)$. La figure 3.4 montre le taux de comptage avec

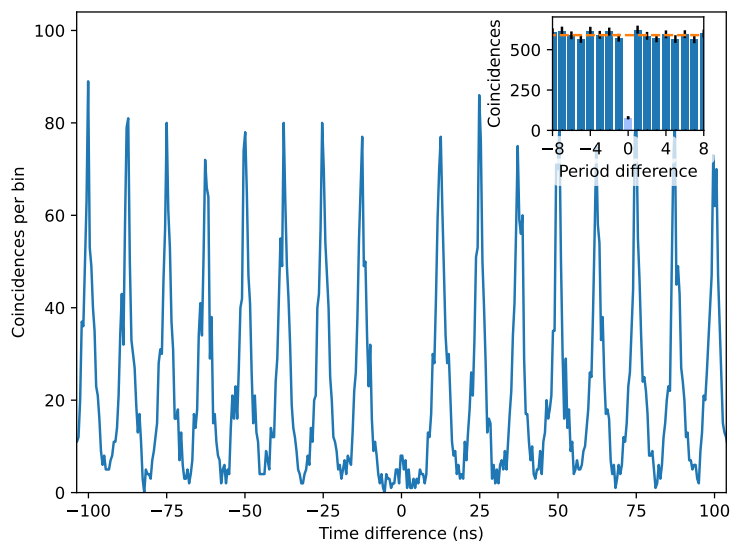


FIGURE 3.3 – Corrélations de photons d’un émetteur individuel. Encart : Histogramme des coïncidences par période du laser, la ligne orange indique le cas classique. Durée d’intégration par point : 0,512 ns, filtre 434/17 nm.

une durée d’intégration pour chaque point de la courbe de 1 seconde (on parle de taille de *bin* de 1 s). Il est stable dans le temps et s’élève à 35 000 coups par seconde pour une puissance du laser $P_{las} = 350 \mu W$. Aucun scintillement (*blinking*) ou photoblanchiment n’est observé.

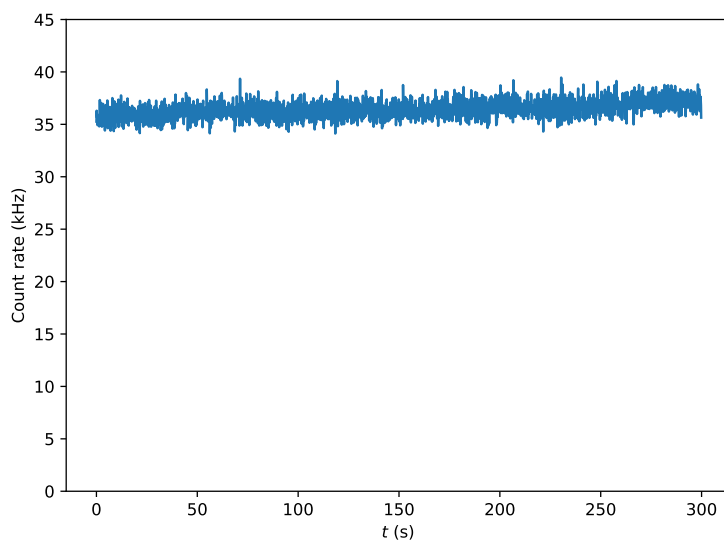


FIGURE 3.4 – Taux de comptage d’un émetteur individuel, $P_{las} = 350 \mu W$, filtre 434/17 nm.

On peut cependant se poser la question de la présence de *blinking* à des échelles de

temps plus courtes que celle de la période d'échantillonnage. Pour répondre à cette interrogation, nous avons réalisé des mesures de corrélations de photons en excitation continue et nous les avons tracées sur plusieurs ordres de grandeur de délais allant jusqu'à la milliseconde, sur la figure 3.5. À basse puissance, le $g^{(2)}(\tau)$ est constant de la nanoseconde à la milliseconde, confirmant également l'absence de *blinking* à ces échelles de temps. En effet, du *blinking* se traduirait par du groupement de photon (*bunching*) dû à la succession de périodes d'émission et d'extinction. Le *bunching* qui apparaît progressivement au fur et à mesure que la puissance d'excitation est augmentée provient d'un état métastable.

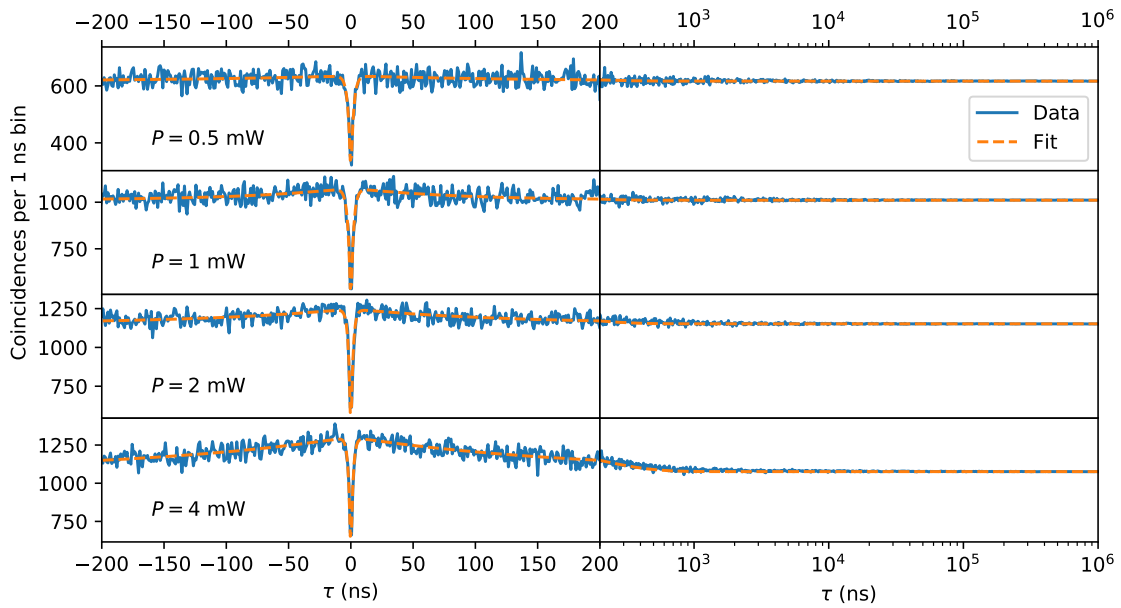


FIGURE 3.5 – $g^{(2)}(\tau)$ mesurés en excitation continue à 4 puissances différentes d'un émetteur individuel, filtre 434/17 nm.

Une mesure du taux de comptage en fonction de la puissance du laser nous donne accès à la courbe de saturation de l'émetteur (figure 3.6). On peut extraire la puissance de saturation et le taux de comptage à saturation selon :

$$I(P) = \frac{I_{sat}}{1 + \frac{P_{sat}}{P}} \quad (3.1)$$

valable pour un système à deux niveaux excité de manière non résonante. On obtient une puissance de saturation $P_{sat} = 3,7$ mW et un taux de comptage à saturation égal à 0,36 MHz.

On remarque que ce taux de comptage est éloigné du taux de comptage idéal, calculé simplement à partir du temps de vie, qui annonçait 5×10^8 coups par seconde. Cela est en partie dû au fait que l'émission du centre coloré s'effectue principalement vers le

substrat de silicium en raison de son indice de réfraction élevé. On estime que seulement quelques pourcents de l'émission s'effectue du côté de l'interface *flake*/air. De plus, il faut aussi prendre en compte l'efficacité de collection du montage : l'ouverture numérique de l'objectif permet une collection de 70% des photons émis dans sa direction, la transmission des optiques est d'environ 25% et l'efficacité des APD est de 30% à 435 nm. En considérant tous ces facteurs, la valeur du taux de comptage à saturation calculée est justifiée. Il n'y a pas besoin de supposer l'existence de processus non radiatifs qui viendraient dépeupler le niveau excité sans émission de photon.

Plusieurs méthodes peuvent améliorer le taux de détection, telles que la collection à travers un substrat transparent en utilisant un objectif à huile ou bien, plus ambitieux, l'intégration de l'émetteur dans une structure photonique.

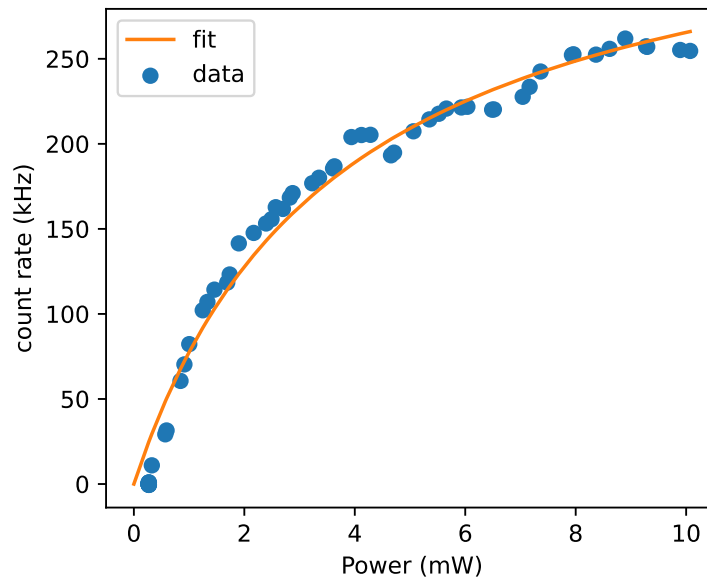


FIGURE 3.6 – Courbe de saturation d'un émetteur individuel, la courbe orange est un ajustement des données expérimentales d'après l'équation 3.1.

3.1.1.4 Polarisation d'émission

La polarisation des photons émis par notre émetteur est susceptible de fournir des informations concernant la structure du défaut. De plus, pour pouvoir ensuite utiliser ces centres colorés pour différentes applications qui requièrent des émetteurs de photons uniques, il est souhaitable que la polarisation des photons émis soit bien définie.

Nous avons donc réalisé une mesure de la polarisation des photons émis en plaçant un polariseur devant nos photodiodes à avalanche (APD). On mesure ensuite le taux de comptage en fonction de l'angle du polariseur. Le figure 3.7 présente le résultat de

cette mesure. L'intensité suit la loi de Malus. L'équation utilisée pour ajuster les données (courbe orange) est donc la suivante :

$$I = A \sin^2(\theta + \phi) + y_0 \quad (3.2)$$

où y_0 permet de prendre en compte la luminescence non polarisée du fond. Les photons émis sont polarisés linéairement, ce qui indique que le dipôle se situe dans le plan du *flake*. En effet, du fait de la grande ouverture numérique (0,95) de notre objectif de collection, si le dipôle était incliné, cela diminuerait la visibilité en incluant une intensité minimale [2].

La polarisation linéaire confirme aussi une indication sur le nombre de niveaux d'énergie impliqués dans la transition : il s'agit bien d'un système à deux niveaux.

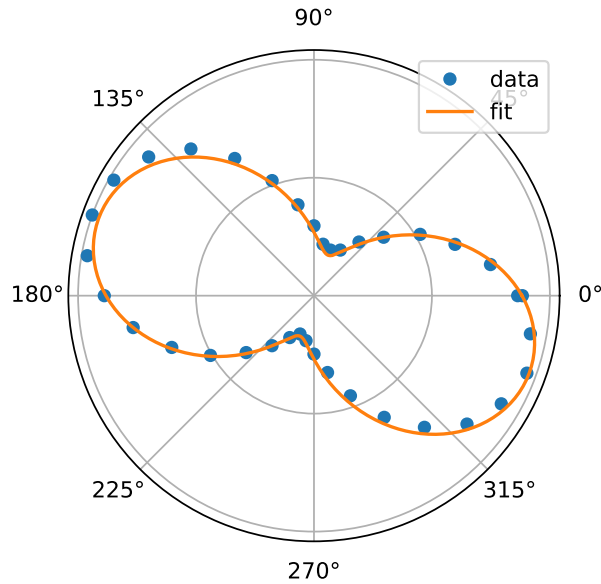


FIGURE 3.7 – Taux de comptage en fonction de l'angle du polariseur placé sur le chemin de détection d'un émetteur individuel. La courbe orange est un ajustement des données expérimentales.

3.1.2 Dispersion statistique à température ambiante

Les propriétés photophysiques mesurées sur SPE_1 ont démontré les qualités de cet émetteur. Il est néanmoins important de vérifier leur reproductibilité en caractérisant d'autres centres colorés.

Nous avons donc effectué des mesures de $g^{(2)}(\tau)$ et de temps de vie (voir figure 3.8 a et b) sur 10 émetteurs provenant de deux *flakes* différents : 6 proviennent du même *flake* que SPE_1 et 4 autres d'un *flake* plus épais (150 nm).

Les valeurs du $g^{(2)}(0)$ sont comprises entre 0,1 et 0,25. La limitation principale provient de la luminescence de fond du cristal de hBN et de la collection d'une petite partie de la photoluminescence d'émetteurs voisins.

Le temps de vie moyen est de 1,87 ns, et l'écart type de la distribution de 0,14 ns, confirmant le potentiel de ces émetteurs en terme de brillance.

Nous avons également fait une mesure statistique de la polarisation des photons émis sur 6 émetteurs provenant du même *flake*, afin de pouvoir comparer l'axe de polarisation avec l'axe cristallin (voir figure 3.8c). L'axe de polarisation des émetteurs ne semble pas aléatoire, mais cet axe préférentiel ne correspond pas à un axe cristallin.

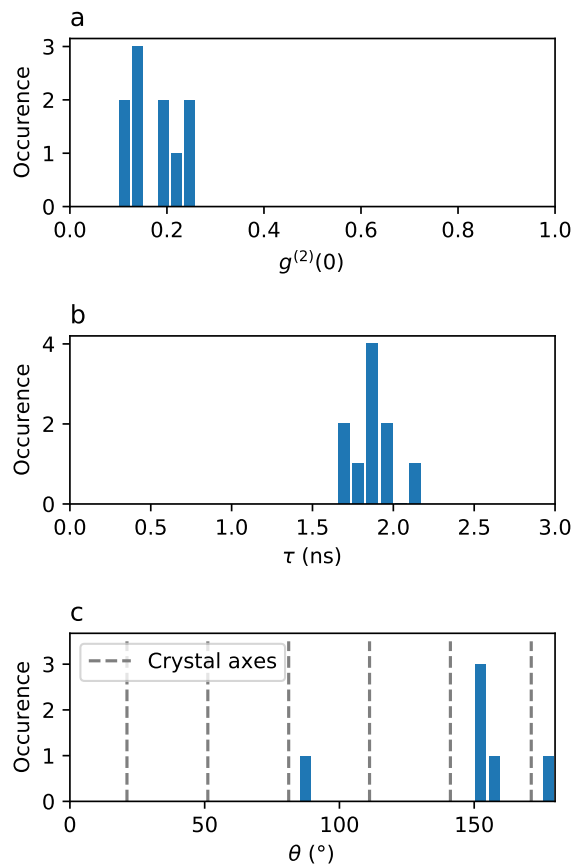


FIGURE 3.8 – Dispersion statistique des propriétés de différents émetteurs individuels à température ambiante. a) $g^{(2)}(0)$ de 10 émetteurs, montrant tous sans ambiguïté une émission quantique. b) Temps de vie des mêmes 10 émetteurs. La valeur moyenne est de 1,87 ns. c) Axe de polarisation des photons émis provenant de 6 émetteurs d'un même *flake*.

3.1.3 Spectroscopie à température cryogénique de centres individuels

La dernière caractérisation des centres bleus concerne leurs propriétés spectrales à froid (5 K).

La figure 3.9a représente un spectre de la raie à zéro phonon de SPE_1 . On remarque que cette raie est considérablement affinée à basse température. En effet, la largeur de raie est désormais limitée par la résolution de notre spectromètre ($\sim 150 \mu\text{eV}$).

Une autre mesure spectrale pertinente à réaliser sur une raie fine est une accumulation de spectres en fonction du temps, afin d'observer une éventuelle diffusion spectrale. La figure 3.9b montre le résultat de cette mesure pour SPE_1 . On y observe des fluctuations de la longueur d'onde centrale au cours du temps à l'échelle de la seconde. En faisant un ajustement lorentzien des données de cette figure, on obtient l'écart type qui vaut $45 \mu\text{eV}$. D'autres mesures de diffusion spectrale sur d'autres émetteurs de photons uniques (SPE , *single photon emitter*) ont été réalisées (figures 3.9c et d), montrant un écart type de la longueur d'onde centrale au cours du temps qui varie de 10 à $50 \mu\text{eV}$. La longueur d'onde centrale de certains SPEs fluctue de façon plus importante : l'écart type peut atteindre quelques centaines de μeV . Comme pour de nombreux émetteurs à l'état solide, la diffusion spectrale est attribuée à des fluctuations de charge dans le voisinage du défaut. Ces valeurs de la fluctuation de la longueur d'onde au cours du temps sont fortement réduites par rapport à d'autres mesurées dans différentes familles de SPEs dans hBN en excitation non résonante [3].

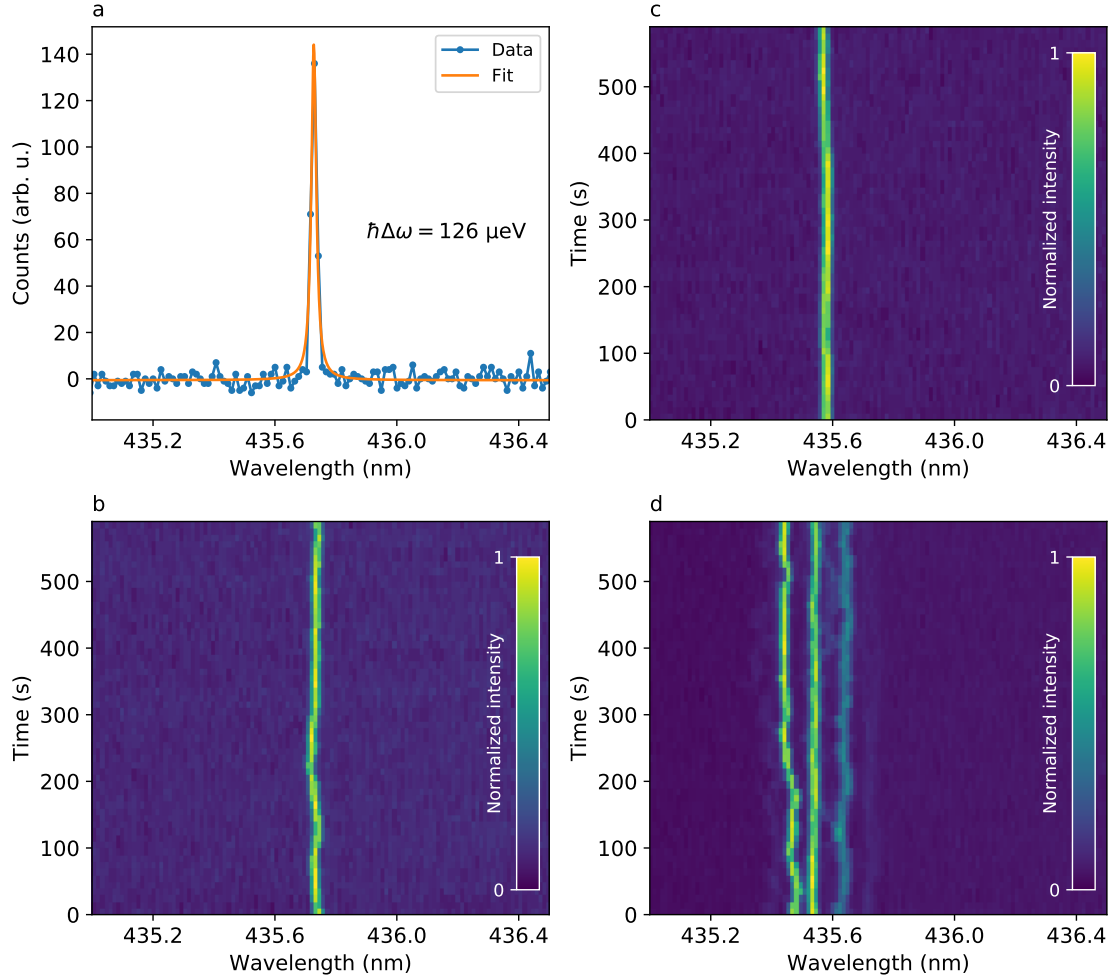


FIGURE 3.9 – Propriétés spectrales à basse température (5 K). a) Spectre de la ZPL de SPE_1 réalisé avec le réseau fin du spectromètre. La largeur de raie est limitée par la résolution du spectromètre ($\sim 150 \mu\text{eV}$) et la longueur d'onde centrale est de 435,73 nm. b) Diffusion spectrale de SPE_1 . 60 spectres ont été mesurés avec un temps d'intégration de 10 s par spectre, soit un temps de mesure de 600 s. Un ajustement lorentzien nous permet de déterminer une valeur des fluctuations de la longueur d'onde de $45 \mu\text{eV}$. c) Diffusion spectrale d'un autre SPE. d) Diffusion spectrale d'un ensemble de SPEs. Les fluctuations spectrales entre les différents SPE ne sont pas corrélées. $P_{las} = 1 \text{ mW}$.

3.2 Création des centres bleus

Pendant ma thèse, nous avons eu l'occasion de collaborer avec Sébastien Roux et Julien Barjon de l'axe Semi-conducteurs du GEMaC, pour étudier le processus de création des centres colorés et leur stabilisation optique. Cela a donné lieu à une publication dans Applied Physics Letters intitulée "Cathodoluminescence monitoring of quantum emitter activation in hexagonal boron nitride" [4], dont les résultats sont détaillés dans

la section 3.2.1.

Ensuite, dans la section 3.2.2, j'examinerai les pistes quant à l'origine du défaut qui constitue les centres colorés bleus.

3.2.1 Choix des paramètres d'irradiation

Avant le début de ma thèse, un travail conséquent a été effectué par Aymeric Delteil ainsi que Alexandre Plaud, Sébastien Roux et Julien Barjon, pour stabiliser optiquement les centres bleus. En effet, la difficulté rencontrée venait du fait que le nombre de centres colorés vus en cathodoluminescence surestime le nombre de centres colorés qui pourront effectivement être étudiés en photoluminescence. Ce phénomène semblait justifier pourquoi Shevitski *et al.* [5], le premier groupe à avoir observé cette famille de centres bleus dans hBN, n'avait pas réussi à les observer sous excitation optique.

Les premières expériences qui ont donné des résultats satisfaisants au GEMaC ont été réalisées avec les paramètres d'irradiation suivants : 15 kV, 10 nA, 1000 s d'irradiation, diamètre du faisceau = 330 nm. Les paramètres de travail de Shevitski *et al.* [5] étaient quant à eux : 2 à 10 kV, 0,1 à 1,5 nA, un faisceau focalisé. Le temps d'irradiation n'est pas spécifié car toutes leurs études ont été menées en balayant les *flakes* avec le faisceau électronique. Nous avons donc formulé l'hypothèse que le succès de notre stabilisation optique des centres bleus était dû à nos paramètres d'irradiation différents.

Pour étudier le processus de création des centres colorés, un *flake* de hBN fabriqué à haute pression et haute température (HPHT) par le NIMS, a été exfolié sur un substrat Si/SiO₂. Une image au microscope électronique à balayage (MEB) de ce *flake* (épaisseur = 160 nm, mesurée par AFM) ainsi qu'un spectre de cathodoluminescence sont montrés en figure 3.10. On peut voir sur ce spectre le pic de l'exciton libre à 215 nm ainsi que trois pics autour de 305, 320 et 334 nm, attribués à des centres colorés UV. Avant l'irradiation, on ne voit pas de pic autour de 440 nm, caractéristique des centres bleus.

Nous avons effectué une irradiation sous une tension d'accélération de 15 kV, un courant de 9 nA et un diamètre du faisceau de 1 μ m (faisceau défocalisé) pendant 10 minutes tout en mesurant le spectre de cathodoluminescence (on parle de CL *in situ*). Le résultat de cette mesure est montré figure 3.11a, où un spectre a été enregistré toutes les 3 s. On y voit le pic caractéristique des centres bleus apparaître et augmenter au fur et à mesure de l'irradiation. On observe également la réplique de phonons optiques à plus basse énergie (séparée de ~ 155 meV). Afin de mieux caractériser l'évolution de la création de centres au cours du temps, on trace l'intensité du pic à 440 nm en fonction du temps en figure 3.11b. On remarque une augmentation de l'émission jusqu'à atteindre rapidement un plateau. On ajuste les données avec la fonction suivante :

$$I_{CL}(t) = A(1 - e^{-t/\tau}) \quad (3.3)$$

qui modélise la saturation du signal de CL, que l'on attribue à la saturation de la création

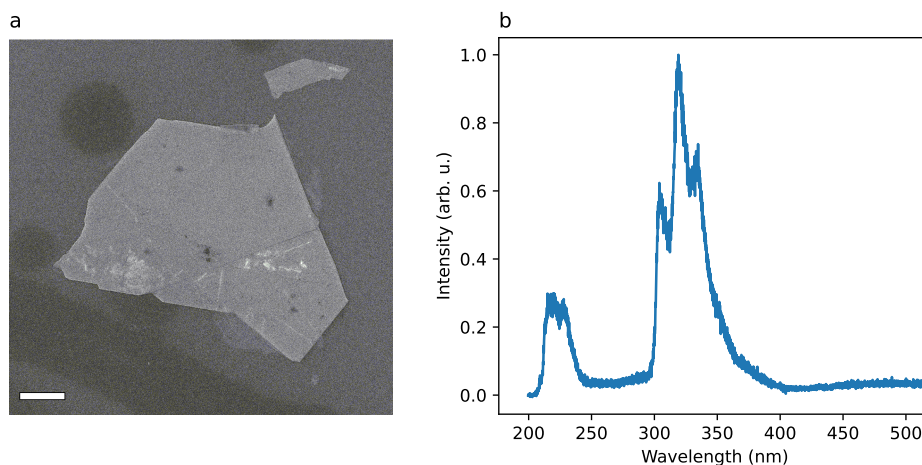


FIGURE 3.10 – a) Image MEB du *flake* de hBN avant irradiation. La barre blanche représente $10 \mu\text{m}$. b) Spectre de cathodoluminescence du *flake* avant irradiation réalisé avec une tension d'accélération de 1 kV.

des centres colorés.

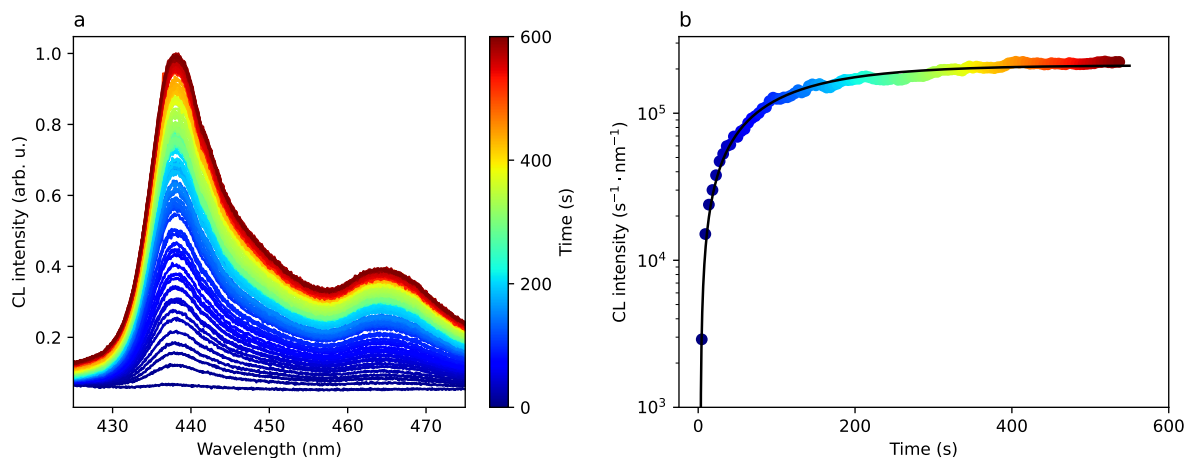


FIGURE 3.11 – a) Accumulation de spectres de cathodoluminescence pendant la durée de l'irradiation (15 kV, 9 nA, diamètre = $1 \mu\text{m}$, 10 minutes). Chaque spectre correspond à un temps d'intégration de 3 s. Un filtre passe-haut est utilisé pour éliminer la diffraction au second ordre de la luminescence de l'exciton. b) Points : intensité du pic à 440 nm sur les spectres de CL en fonction du temps. Ligne : ajustement des données en utilisant l'équation 3.3.

Nous avons également effectué d'autres irradiations à différentes positions sur le *flake* avec les diamètres de faisceau D suivants : $0,2 \mu\text{m}$; $0,3 \mu\text{m}$; $1 \mu\text{m}$; $7,5 \mu\text{m}$. Le courant I et la tension d'accélération U sont les mêmes qu'auparavant. Le fait de changer seulement le diamètre du faisceau fait donc varier la densité de courant J définie comme :

$$J = \frac{I}{\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad (3.4)$$

On trace en figure 3.12 l'intensité de cathodoluminescence (normalisée par la surface de l'irradiation) en fonction de la dose surfacique pour les quatre densités de courant étudiées. La dose surfacique (unité : électrons / μm^2) est calculée de la manière suivante :

$$\text{Dose surfacique} = \frac{I}{e\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2} \times t \quad (3.5)$$

où t correspond au temps écoulé depuis le début de l'irradiation et e à la charge élémentaire. On voit donc sur la figure 3.12 que le signal CL suit la même tendance quelle que soit la densité de courant : il augmente pour des doses surfaciques inférieures à $10^{13} \text{ e}^- / \mu\text{m}^2$ puis sature autour de $10^4 \text{ e}^- / \mu\text{m}^2$. Le signal CL par unité de surface semble indépendant du diamètre du faisceau et donc de la densité de courant. Cela renforce l'idée qu'il y a une densité maximale de centres colorés qui peuvent être créés.

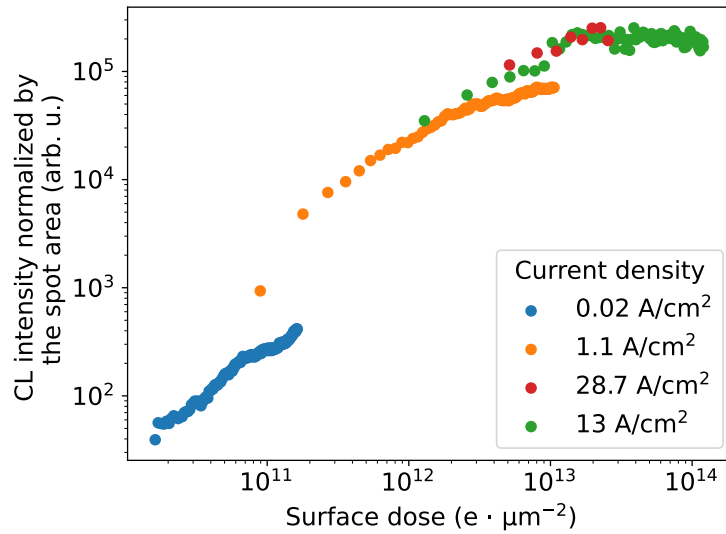


FIGURE 3.12 – Intensité de CL normalisée par la surface de l'irradiation en fonction de la dose surfacique. Quatre diamètres du faisceau d'électrons ont été utilisés pour faire varier la densité de courant.

Pour étudier la stabilisation optique des centres colorés, nous avons effectué des mesures de PL et de corrélations de photons sur le même échantillon. Le but est d'estimer le nombre total de centres colorés qui ont été générés par irradiation, et de confronter ces valeurs aux intensités finales de cathodoluminescence.

Pour toutes les mesures de photoluminescence, le laser est polarisé circulairement afin d'exciter de manière égale tous les centres colorés. La figure 3.13a correspond à une carte

confocale d'une zone irradiée avec un faisceau d'électrons de $1 \mu\text{m}$ de diamètre, effectuée à température ambiante. La zone dénotée par le cercle en pointillés rouges correspond au spot d'irradiation. C'est dans cette zone que le signal de PL est le plus intense. Une coupe horizontale et une coupe verticale du profil d'intensité au centre de l'irradiation sont montrées en figure 3.13d et e. Ces profils sont ajustés par une fonction gaussienne. Ainsi, la densité de centres colorés décroît exponentiellement en fonction de la distance au centre de l'irradiation, et on peut isoler des émetteurs individuels entre 1 et $3 \mu\text{m}$ du centre. Sur la figure 3.13a, les cinq cercles en pointillés orange correspondent à des émetteurs individuels, car, pour chacun d'eux, une valeur du $g^{(2)}(0)$ inférieure à $0,5$ a été mesurée (figure 3.13c).

Nous avons effectué une coupe horizontale et une coupe verticale du profil d'intensité d'un émetteur individuel (figure 3.13f et g). Nous les avons ajustées avec une fonction gaussienne afin d'en extraire l'intensité d'un centre individuel. Ce processus a été répété pour les cinq émetteurs individuels afin d'obtenir la moyenne et l'écart type de la distribution de l'intensité d'un émetteur individuel. Nous avons ensuite estimé l'intensité totale au centre de l'irradiation de la même façon avec les coupes et ajustements des figures 3.13d et e. Le rapport entre l'intensité totale et l'intensité d'un centre individuel permet d'estimer le nombre de centres colorés créés, qui est de 528 ± 190 pour cette irradiation.

Comme nous connaissons le diamètre de l'irradiation ($1 \mu\text{m}$) ainsi que l'épaisseur du *flake* (160 nm), nous pouvons également calculer la densité d'émetteurs dans la zone irradiée, qui est environ de 3×10^{15} centres colorés / cm^3 . Cette densité correspond à une distance moyenne entre deux centres de 70 nm . Cette valeur nous donne la précision avec laquelle on peut créer un centre coloré individuel.

Nous avons répété cette méthode sur six irradiations ayant des diamètres différents sur le même *flake* afin d'avoir une estimation du nombre de centres colorés photostables pour chacune d'entre elles. La figure 3.14 montre l'estimation du nombre de centres colorés en fonction de l'intensité de cathodoluminescence en fin d'irradiation. Le nombre d'émetteurs stables optiquement est proportionnel au signal mesuré en cathodoluminescence, ce qui fait de la CL *in situ* une piste intéressante à explorer dans le but de créer un seul centre coloré par site d'irradiation.

La relation linéaire entre la CL et la PL nous permet aussi d'estimer la dose d'électrons nécessaire pour créer un centre coloré (en dessous de la saturation) :

$$\text{Dose}_{1CC} = \frac{\text{Dose volumique}}{\text{Densité d'émetteurs}} \approx 4 \times 10^{10} \text{ électrons par centre coloré} \quad (3.6)$$

Cette calibration a permis d'affiner les conditions d'irradiation pour obtenir environ 1 centre coloré par site d'irradiation. Ces conditions ont par la suite été exploitées pour l'intégration déterministe d'un centre dans un guide d'onde menée par une autre doctorante de l'équipe (Domitille Gérard) [6].

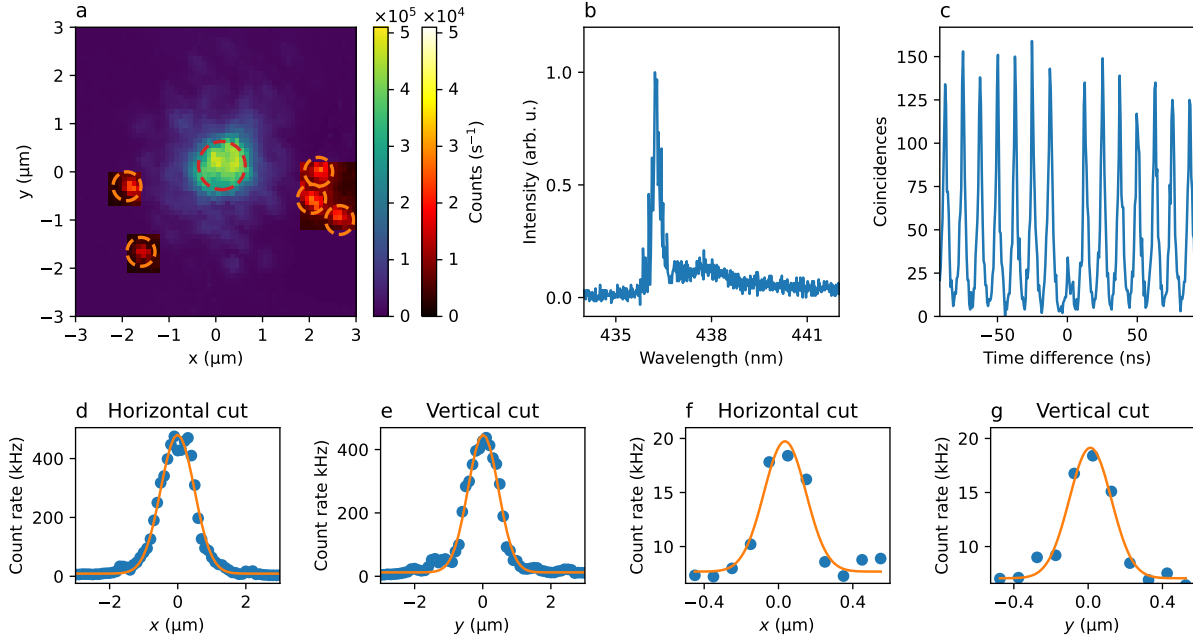


FIGURE 3.13 – Mesures de photoluminescence réalisées avec un laser à 405 nm à 400 μW . a) Carte confocale de PL d’une des zones irradiées. Le cercle rouge dénote la position et la taille du faisceau d’électrons. A l’intérieur des cercles orange, une seconde échelle de couleur 10 fois plus faible a été utilisée pour permettre de distinguer la PL d’émetteurs individuels. b) Spectre à basse température du centre de l’irradiation. c) Fonction de corrélation au second ordre d’un des émetteurs individuels entourés, qui donne : $g^{(2)}(0) = 0,25 \pm 0,02$. d) et e) Coupes horizontale et verticale du centre de l’irradiation. Les courbes orange sont des ajustements gaussiens des données. f) et g) Coupes horizontale et verticale autour d’un émetteur individuel. Les courbes orange sont des ajustements gaussiens des données.

3.2.2 Choix du cristal de hBN et structure du défaut

3.2.2.1 Pré-requis pour la création des centres bleus par irradiation électronique

Pendant ma thèse, toutes les études sur les centres colorés bleus que nous avons menées ont été faites avec des centres créés par irradiation électronique de *flakes* de hBN provenant du NIMS. Leurs cristaux de hBN sont obtenus par croissance haute pression, haute température (HPHT) avec un solvant Ba–BN [7]. Nous avons tenté de créer des centres colorés en irradiant deux *flakes* de hBN obtenues par deux autres processus de croissance. Pour le premier échantillon de contrôle, nous avons utilisé du hBN provenant de KSU (Kansas, États-Unis), dont la croissance s’effectue à pression atmosphérique et haute température (*Atmospheric Pressure, High Temperature, APHT*) en utilisant un solvant Ni/Cr [8]. Pour le deuxième échantillon de contrôle, nous avons utilisé du hBN provenant du LMI (Lyon, France), dont la croissance s’appuie sur des polymères précéramiques (*Polymer derived ceramics, PDC*) [9]. Nous n’avons pas observé de photoluminescence sur

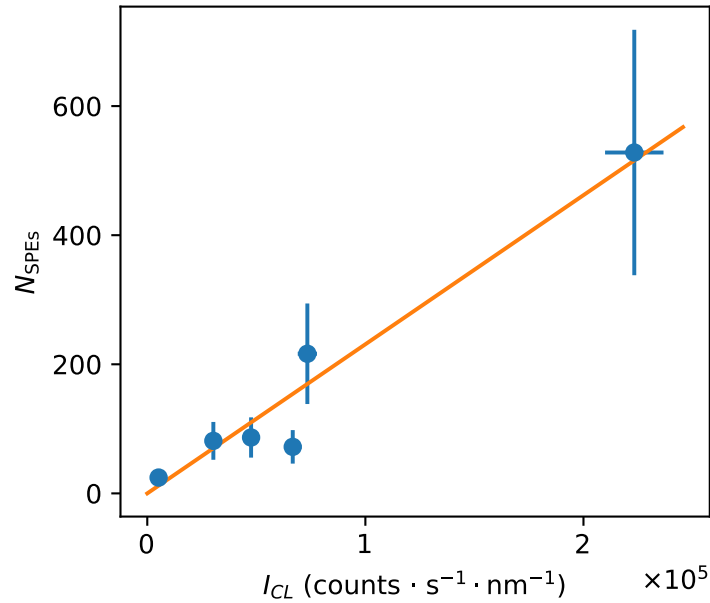


FIGURE 3.14 – Points bleus : estimation du nombre de centres colorés vus en photoluminescence en fonction de l’intensité de cathodoluminescence en fin d’irradiation. Courbe orange : ajustement linéaire des données.

ces deux *flakes*. Cela nous a amené, dans un premier temps, à la même hypothèse que Shevitski *et al.* [5] qui avaient testé des poudres commerciales de hBN : les centres colorés bleus ne sont présents que dans le hBN provenant du NIMS. Cette observation pouvait être dû à la plus grande pureté de ces cristaux, ou encore à la croissance HPHT ou au solvant Ba–BN.

Cependant, cette hypothèse a été remise en cause lorsqu’une étude plus approfondie des prérequis pour créer les centres bleus a été menée par Gale *et al.* [10]. Dans cet article, les auteurs ont mis en évidence la nécessité de la présence d’un pic de défaut cristallin à 305 nm afin de pouvoir ensuite créer les centres bleus par irradiation électronique. En effet, on voit sur la figure 3.15 une corrélation entre la présence d’un pic à 305 nm (ainsi que ses répliques de phonons à 320, 334 et 351 nm) et la réussite du processus de création des centres colorés émettant à 435 nm. Suite à leur publication, nous avons ajouté une étape préliminaire de cathodoluminescence dans notre protocole d’irradiation. Nous avons nous aussi observé cette corrélation entre pic à 305 nm et succès de la création de centres bleus, et nous choisissons toujours, depuis, des *flakes* à irradier qui présentent cette émission à 305 nm (voir spectre de CL figure 3.10b).

La figure 3.15 montre également la possibilité de faire apparaître ces pics dans l’UV grâce à une étape de recuit, qui fonctionne sur des échantillons de hBN provenant du NIMS, mais aussi sur des échantillons de hBN commercial (HQ Graphene). Leurs conditions de recuit sont 1000°C sous atmosphère d’azote (N₂) pendant 1h. Suite à ce recuit et

à l'apparition des pics dans l'UV, des centres colorés bleus peuvent être créés avec succès par irradiation électronique.

Enfin, il est intéressant de noter que dans cet article, Gale *et al.* utilisent (entre autres) les paramètres d'irradiation suivants : 5 kV, 0,8 nA, 20 minutes, ce qui est notablement différents des nôtres (15 kV, 10 nA, 1000 s). La différence de tension d'accélération est particulièrement intéressante car ce paramètre définit la pénétration du faisceau d'électrons dans le matériau, mais également l'énergie des électrons. Or, il y a certainement une énergie seuil pour la création des centres colorés bleus, qui est bien plus basse que ce que nous imaginions avec notre valeur habituelle de la tension d'accélération.

3.2.2.2 Structure des centres colorés à 305 nm et à 435 nm

Comme les défauts à 435 nm semblent avoir un lien avec les défauts à 305 nm ($\sim 4,09$ eV), nous allons nous intéresser à ces derniers dans cette section.

Le pic à 4,09 eV est toujours accompagné de deux pics bien visibles à plus basse énergie, respectivement 3,91 eV et 3,73 eV. Ces deux derniers sont identifiés comme étant des répliques de phonons optiques du pic à 4,09 eV, correspondant quant à lui à la ZPL du défaut [11, 12]. La référence [12] montre que ce centre constitue bien un émetteur de photons uniques.

Ce n'est pas le seul point commun que ce centre coloré à 305 nm partage avec les centres bleus. En effet, leurs propriétés spectrales sont similaires sur plusieurs points : la longueur d'onde d'émission est reproductible (FWHM = 2 meV, mesuré sur un ensemble de centres [13]) et la ZPL est très étroite à température cryogénique.

Enfin, la ressemblance la plus frappante est celle au niveau du couplage aux phonons acoustiques (même forme de raie). Pour comparaison, la figure 3.16 montre deux spectres à température cryogénique, le premier d'un centre coloré bleu¹ et le deuxième de centres colorés à 305 nm tiré de Vuong *et al.* [13]. Sur les deux spectres, on distingue la ZPL à laquelle est collée une épaule de phonons acoustiques, qui reste malgré tout différentiable de la ZPL. Cela est un avantage pour pouvoir éliminer l'émission provenant des phonons acoustiques en la filtrant, et ne garder que l'émission cohérente provenant de la ZPL.

Cependant, au niveau des phonons optiques, on observe des différences notables sur la forme et les intensités relatives entre les pics (voir figure 3.17).

Tout comme pour les centres colorés à 435 nm, la nature du défaut à l'origine des centres colorés à 305 nm reste un sujet d'étude. Depuis plusieurs décennies, diverses hypothèses donnant un rôle fondamental au carbone sont formulées pour essayer d'élucider la nature de ce défaut UV [15, 16, 17].

Les hypothèses les plus récentes incluent le dimère de carbone $C_B C_N$ [18] (voir figure 3.18a) et l'anneau de carbone (6C) [19] (figure 3.18b).

1. Attention : notre montage à froid étant chromatique, les différences d'intensités entre la ZPL et les répliques de phonons optiques (~ 155 meV plus bas en énergie que la ZPL) sont accentuées.

Ces hypothèses qui font jouer un rôle au carbone dans la structure du centre coloré à 305 nm ne sont pas anodines car dans le hBN synthétisé par le NIMS, des études SIMS ont prouvé la présence de carbone dans les cristaux [7, 20]. Or les premiers centres colorés à 435 nm ont été observés dans du hBN provenant du NIMS [5, 1].

Cependant, d'autres simulations pourraient expliquer la nature du défaut à 305 nm (et donc celle du défaut à 435 nm), comme par exemple les travaux de Hemdi *et al.* qui proposent un défaut de Stone-Wales [21]. Ce défaut consiste en une modification de deux hexagones adjacents afin de former un pentagone et un heptagone (voir figure 3.18c).

Concernant la nature des centres colorés à 435 nm, l'étude théorique la plus poussée à ce jour a été menée par Ganyecz *et al.* [22]. Les auteurs proposent qu'un atome d'azote interstitiel soit à l'origine du centre coloré bleu. La polarisation linéaire selon un axe préférentiel et l'énergie de la ZPL observées sont en accord avec les calculs qu'ils ont effectués, en prenant pour hypothèse que le centre coloré soit un atome d'azote interstitiel. Cependant, cette structure ne prend pas en compte le lien probable entre les défauts à 435 nm et ceux à 305 nm, qui ne comprennent a priori pas d'azote dans leur structure.

La nature du défaut à 305 nm est donc encore controversée, et celle du défaut à 435 nm peu explorée. Les deux centres colorés semblant fortement corrélés, élucider la nature de l'un donnera certainement des pistes concernant la nature de l'autre.

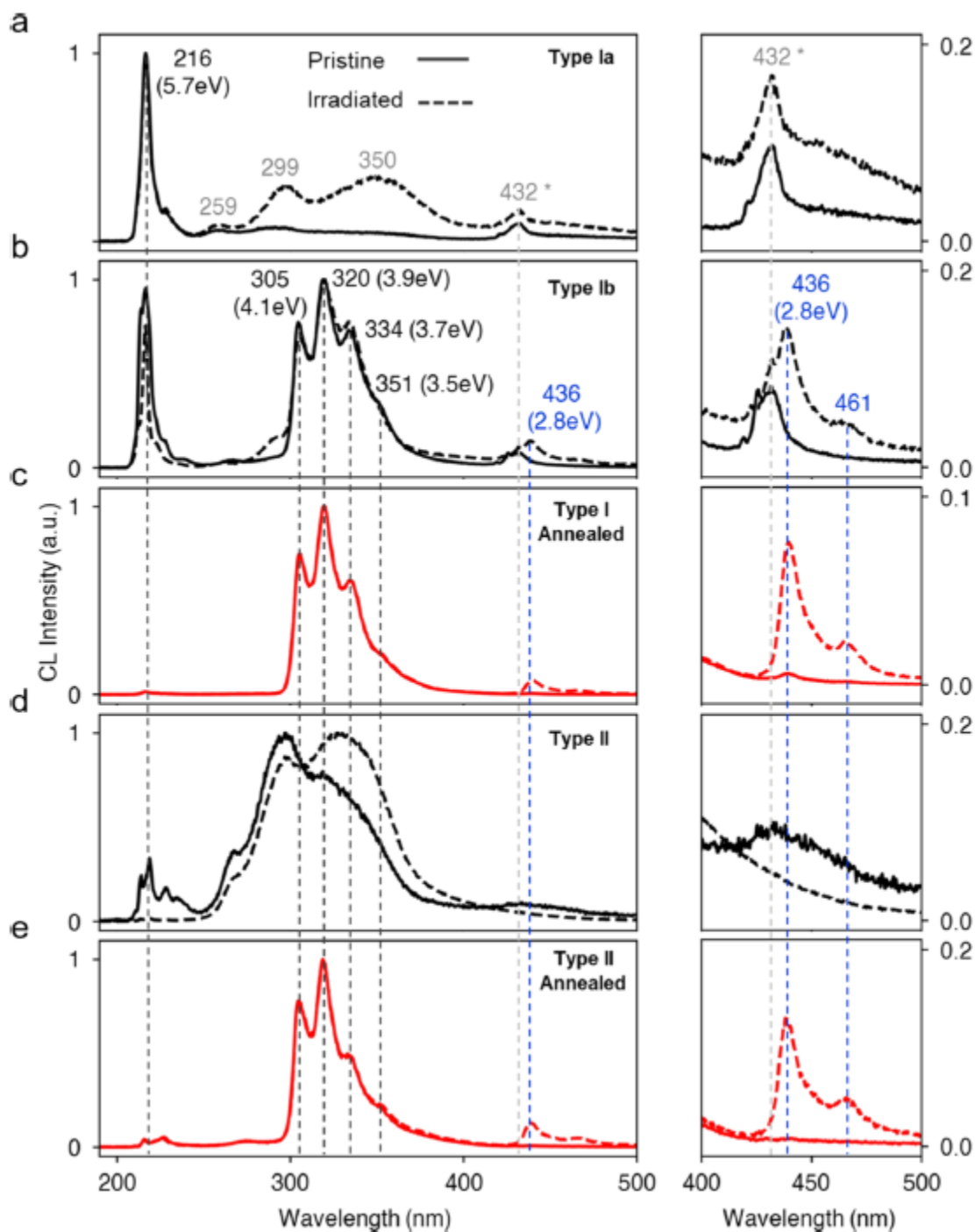


FIGURE 3.15 – Figure tirée de Gale *et al.* [10]. Caractérisation en cathodoluminescence avant et après irradiation électronique. a-e) Spectres CL normalisés de 5 échantillons de hBN avant (trait plein) et après (trait pointillé) irradiation électronique. Les courbes noires et rouges indiquent les échantillons avant (*as grown*) et après recuit à 1000°C respectivement. L’astérisque indique un pic au second ordre à 432 nm. Les figures à droite sont des zoom de la plage contenant l’émission bleue à 436 nm (et une réplique de phonon à 461 nm) générée par irradiation électronique sur les échantillons de hBN où des pics d’émission à 305 nm sont observés. Type Ia (resp. Ib) correspond à un échantillon de hBN du NIMS sur lequel on n’observe pas (resp. on observe) de pic à 305 nm dans l’UV. Type II correspond à un échantillon de hBN commercial (HQ Graphene).

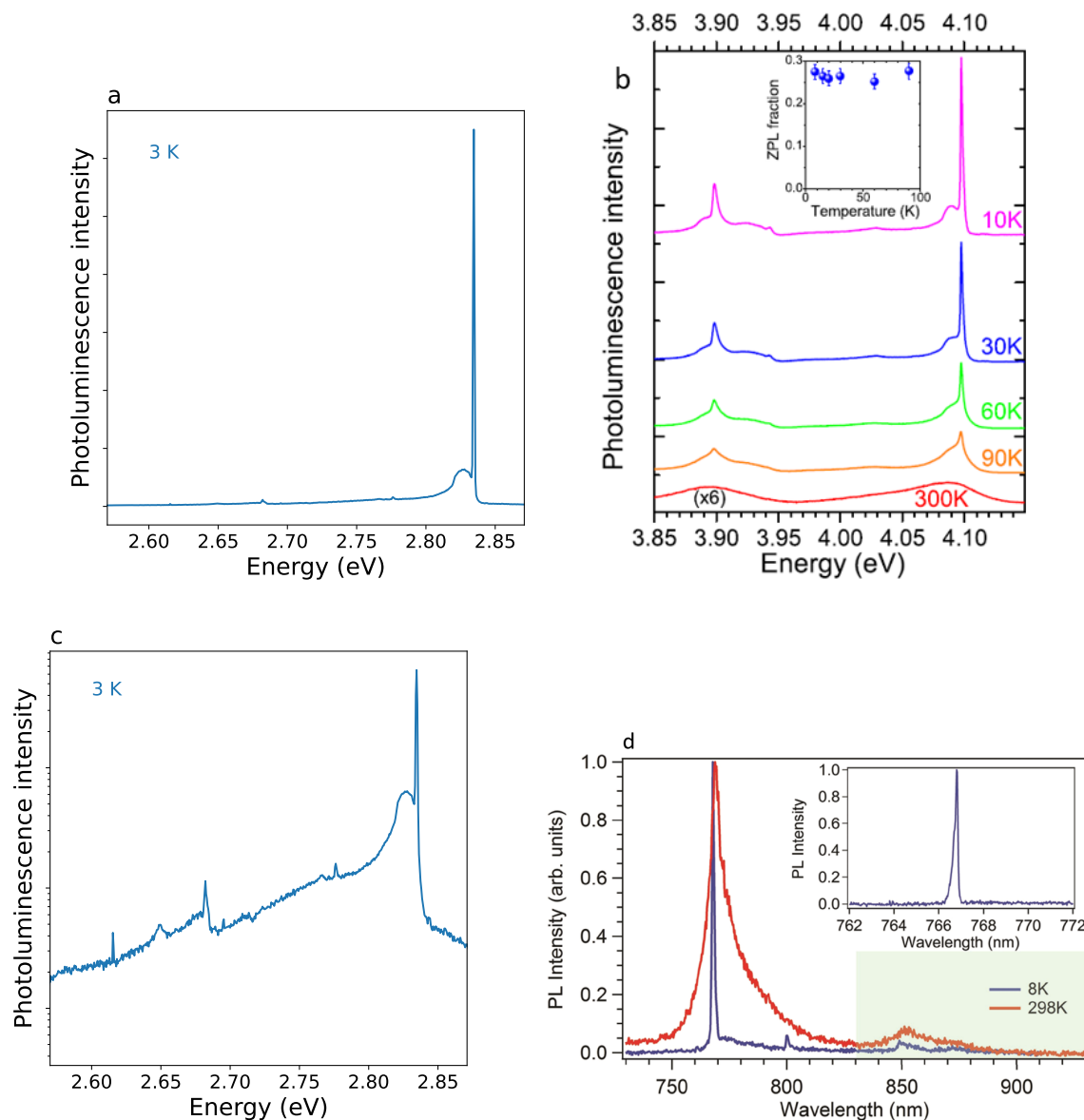


FIGURE 3.16 – Comparaison de spectres. a) Spectre PL du centre coloré à 435 nm dans hBN, obtenu avec une excitation à 405 nm, à 3 K. b) Figure tirée de Vuong *et al.* [13]. Spectre PL du centre coloré à 305 nm dans hBN, obtenu avec une excitation à 270 nm, de 10 K à 300 K. c) Même spectre que a) tracé en échelle semi-logarithmique pour pouvoir mieux voir la réplique de phonons optiques. d) Figure tirée de Tran *et al.* [14]. Spectre PL d'un centre coloré rouge dans hBN, obtenu avec un excitation à 700 nm, à 8 K et 298 K. La forme de la raie (*lineshape*) est notablement différente de celle des défauts à 435 nm et 305 nm.

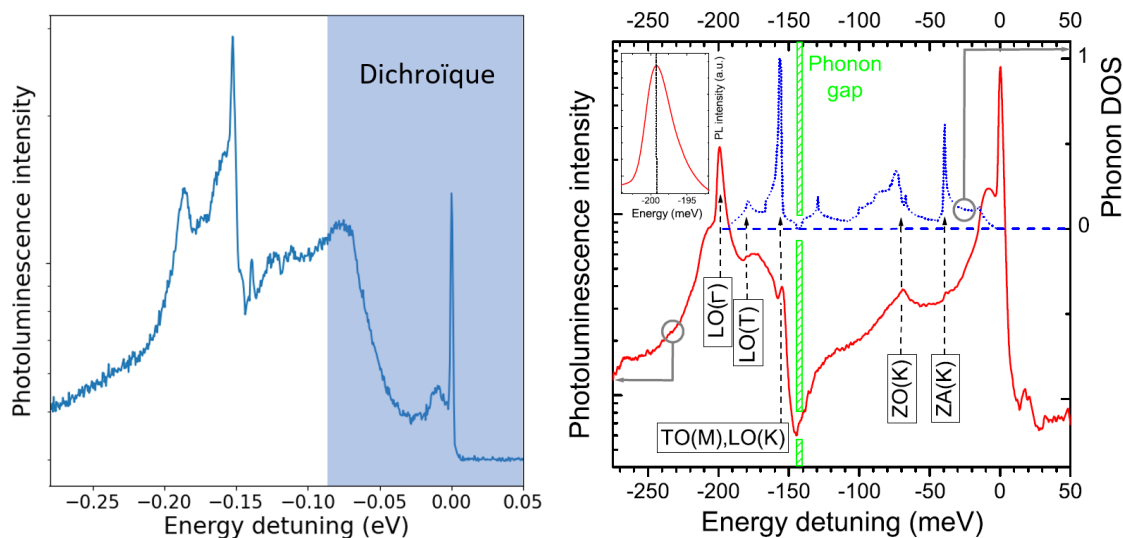


FIGURE 3.17 – Gauche : Intensité PL à 3 K du centre coloré à 435 nm dans hBN, en échelle semi-logarithmique, obtenu avec une excitation à 405 nm, en fonction du désaccord en énergie par rapport à la ZPL à 2,8 eV. L'encadré bleuté représente la partie du spectre où les photons collectés ont été transmis par un dichroïque alors qu'ils auraient dû être réfléchis. L'intensité dans cette zone du spectre est donc particulièrement plus faible qu'en réalité. Droite : Figure tirée de Vuong *et al.* [13]. Intensité PL à 10 K du centre coloré à 305 nm dans hBN (courbe rouge), en échelle semi-logarithmique, obtenue avec une excitation à 270 nm, en fonction du désaccord en énergie par rapport à la ZPL à 4,1 eV. La courbe bleue en pointillés représente la densité d'états phononique.

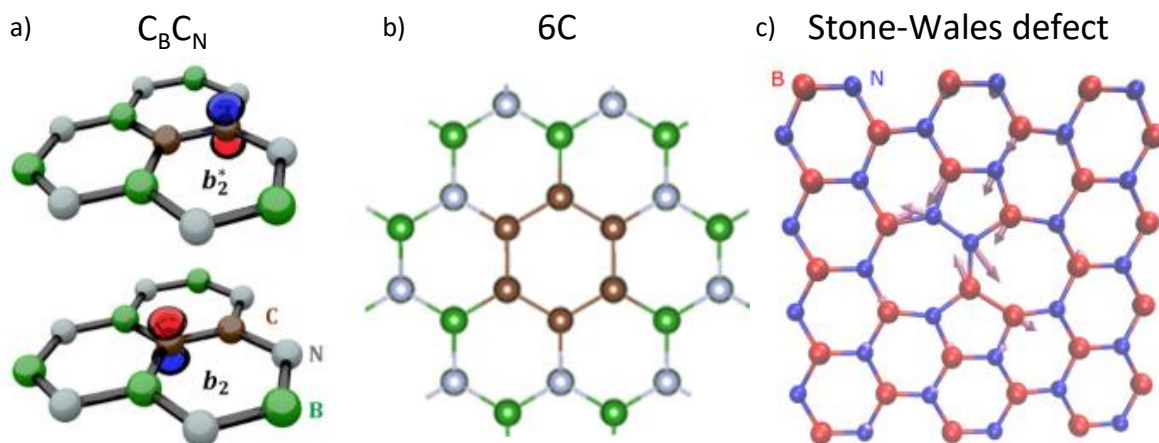


FIGURE 3.18 – a) Figure tirée de [18] représentant le dimère de carbone $C_B C_N$. b) Figure tirée de [19] représentant l'anneau de carbone 6C. c) Figure tirée de [21] représentant un défaut de Stone-Wales avec deux heptagones et pentagones au lieu d'hexagones.

Conclusion

En résumé, les centres bleus sont photostables, et brillants grâce à un temps de vie court. Ce sont des émetteurs de photons uniques jusqu'à température ambiante. La polarisation des photons émis est bien définie et linéaire. Les centres bleus émettent à 435 nm, leur spectre est relativement large à température ambiante, mais très étroit à température cryogénique, où la ZPL domine l'émission et est bien séparée des phonons acoustiques. Enfin, les fluctuations de la longueur d'onde sont fortement réduites.

Nous avons étudié la création des centres bleus en cathodoluminescence. Nous avons établi qu'elle est soumise à un phénomène de saturation et est indépendante de la densité de courant. Grâce à des mesures de corrélations de photons, nous avons pu établir la densité d'émetteurs dans une zone irradiée ainsi qu'estimer la dose d'électrons nécessaire pour créer un centre coloré bleu.

Pour finir, nous avons vu que pour pouvoir créer des centres bleus par irradiation électronique, la présence préalable de centres colorés UV émettant à 305 nm est essentielle. Le lien entre les centres à 435 nm et ceux à 305 nm permet d'émettre des hypothèses quant à la structure des centres bleus, les principaux candidats étant des impuretés de carbone ou d'azote.

Bibliographie

- [1] Clarisse Fournier, Alexandre Plaud, Sébastien Roux, Aurélie Pierret, Michael Rosticher, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Stéphanie Buil, Xavier Quélin, Julien Barjon, et al. Position-controlled quantum emitters with reproducible emission wavelength in hexagonal boron nitride. *Nature Communications*, 12(1) :3779, 2021. 45, 62
- [2] Clotilde Lethiec, Julien Laverdant, Henri Vallon, Clémentine Javaux, Benoît Dubertret, Jean-Marc Frigerio, Catherine Schwob, Laurent Coolen, and Agnès Maître. Measurement of three-dimensional dipole orientation of a single fluorescent nanoemitter by emission polarization analysis. *Physical Review X*, 4(2) :021037, 2014. 51
- [3] Xiangzhi Li, Gabriella D. Shepard, Andrew Cupo, Nicolas Camporeale, Kamran Shayan, Yue Luo, Vincent Meunier, and Stefan Strauf. Nonmagnetic quantum emitters in boron nitride with ultranarrow and sideband-free emission spectra. *ACS Nano*, 11(7) :6652–6660, 2017. 53
- [4] Sébastien Roux, Clarisse Fournier, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Jean-Pierre Hermier, Julien Barjon, and Aymeric Delteil. Cathodoluminescence monitoring of quantum emitter activation in hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 121(18) :184002, 2022. 54

- [5] Brian Shevitski, S. Matt Gilbert, Christopher T. Chen, Christoph Kastl, Edward S. Barnard, Ed Wong, D. Frank Ogletree, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Alex Zettl, et al. Blue-light-emitting color centers in high-quality hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 100(15) :155419, 2019. 55, 60, 62
- [6] Domitille Gérard, Michael Rosticher, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Julien Barjon, Stéphanie Buil, Jean-Pierre Hermier, and Aymeric Delteil. Top-down integration of an hBN quantum emitter in a monolithic photonic waveguide. *Applied Physics Letters*, 122(26), 2023. 58
- [7] Takashi Taniguchi and Kenji Watanabe. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba–BN solvent. *Journal of crystal growth*, 303(2) :525–529, 2007. 59, 62
- [8] Song Liu, Rui He, Lianjie Xue, Jiahan Li, Bin Liu, and James H. Edgar. Single crystal growth of millimeter-sized monoisotopic hexagonal boron nitride. *Chemistry of materials*, 30(18) :6222–6225, 2018. 59
- [9] Boitumelo Matsoso, Wenjun Hao, Yangdi Li, Victor Vuillet-a-Ciles, Vincent Garnier, Philippe Steyer, Bérangère Toury, Catherine Marichy, and Catherine Journet. Synthesis of hexagonal boron nitride 2D layers using polymer derived ceramics route and derivatives. *Journal of Physics : Materials*, 3(3) :034002, 2020. 59
- [10] Angus Gale, Chi Li, Yongliang Chen, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Igor Aharonovich, and Milos Toth. Site-specific fabrication of blue quantum emitters in hexagonal boron nitride. *ACS Photonics*, 9(6) :2170–2177, 2022. 60, 63
- [11] Luc Museur, Demetrios Anglos, Jean-Pierre Petitet, Jean-Pierre Michel, and Andrei V. Kanaev. Photoluminescence of hexagonal boron nitride : effect of surface oxidation under UV-laser irradiation. *Journal of luminescence*, 127(2) :595–600, 2007. 61
- [12] Romain Bourrellier, Sophie Meuret, Anna Tararan, Odile Stéphan, Mathieu Kociak, Luiz H.G. Tizei, and Alberto Zobelli. Bright UV single photon emission at point defects in h-BN. *Nano Letters*, 16(7) :4317–4321, 2016. 61
- [13] T.Q.P. Vuong, Guillaume Cassabois, Pierre Valvin, Abdelkarim Ouerghi, Yannick Chassagneux, Christophe Voisin, and Bernard Gil. Phonon-photon mapping in a color center in hexagonal boron nitride. *Physical Review Letters*, 117(9) :097402, 2016. 61, 64, 65
- [14] Toan Trong Tran, Mehran Kianinia, Minh Nguyen, Sejeong Kim, Zai-Quan Xu, Alexander Kubanek, Milos Toth, and Igor Aharonovich. Resonant excitation of quantum emitters in hexagonal boron nitride. *ACS Photonics*, 5(2) :295–300, 2018. 64

-
- [15] A. Katzir, J.T. Suss, A. Zunger, and A. Halperin. Point defects in hexagonal boron nitride. I. EPR, thermoluminescence, and thermally-stimulated-current measurements. *Physical Review B*, 11(6) :2370, 1975. 61
- [16] Luc Museur, Eduard Feldbach, and Andrei Kanaev. Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 78(15) :155204, 2008. 61
- [17] X.Z. Du, Jing Li, J.Y. Lin, and H.X. Jiang. The origin of deep-level impurity transitions in hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 106(2) :021110, 2015. 61
- [18] M. Mackoit-Sinkevičienė, Marek Maciaszek, Chris G. Van de Walle, and Audrius Alkauskas. Carbon dimer defect as a source of the 4.1 eV luminescence in hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 115(21) :212101, 2019. 61, 65
- [19] Song Li, Anton Pershin, Gergő Thiering, Péter Udvarhelyi, and Adam Gali. Ultraviolet quantum emitters in hexagonal boron nitride from carbon clusters. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(14) :3150–3157, 2022. 61, 65
- [20] Momoko Onodera, Kenji Watanabe, Miyako Isayama, Miho Arai, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Takashi Taniguchi, and Tomoki Machida. Carbon-rich domain in hexagonal boron nitride : Carrier mobility degradation and anomalous bending of the landau fan diagram in adjacent graphene. *Nano Letters*, 19(10) :7282–7286, 2019. 62
- [21] Hanen Hamdi, Gergő Thiering, Zoltán Bodrog, Viktor Ivády, and Adam Gali. Stone–Wales defects in hexagonal boron nitride as ultraviolet emitters. *npj Computational Materials*, 6(1) :178, 2020. 62, 65
- [22] Ádám Ganyecz, Rohit Babar, Zsolt Benedek, Igor Aharonovich, Gergely Barcza, and Viktor Ivády. First principles theory of the nitrogen interstitial in hBN : a plausible model for the blue emitter. *arXiv preprint arXiv :2308.01687*, 2023. 62

Chapitre 4

Excitation résonante d'un centre bleu dans hBN

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les propriétés photophysiques des centres colorés bleus dans hBN sont prometteuses. Si on souhaite les utiliser en tant que sources de photons uniques pour le traitement quantique de l'information, il est nécessaire de caractériser la cohérence de leur émission. Un processus de déphasage effectif, commun aux émetteurs dans les solides, est la diffusion spectrale. Elle peut être difficile à caractériser, car elle a souvent lieu à des échelles de temps plus rapides que le taux de comptage : on ne peut alors pas la mesurer en réalisant simplement une série de spectres.

Dans ce chapitre, nous allons combiner excitation résonante et corrélations de photons, afin d'étudier le temps de cohérence T_2 ainsi que la diffusion spectrale d'un centre coloré bleu.

L'excitation résonante des centres bleus a été réalisée très récemment par Horder *et al.* [1]. Elle permet aux auteurs d'observer des oscillations de Rabi (qui donnent accès à T_2^*), ainsi que l'existence d'un processus d'élargissement inhomogène attribué à la diffusion spectrale.

L'étude que nous présentons maintenant s'appuie sur la mesure de la fonction d'auto-corrélation $g^{(2)}(\tau)$, et permet d'accéder à la dynamique de la diffusion spectrale. Nous montrons aussi que la présence de diffusion spectrale n'est pas un obstacle pour l'observation d'oscillations de Rabi et la mesure du temps de cohérence. Cependant elle doit être correctement prise en compte lors de l'interprétation des données. Notre étude comporte aussi une modélisation de l'excitation résonante des centres bleus.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans Physical Review B intitulée "Investigating the fast spectral diffusion of a quantum emitter in hBN using resonant excitation and photon correlations" [2].

4.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est représenté sur la figure 4.1.

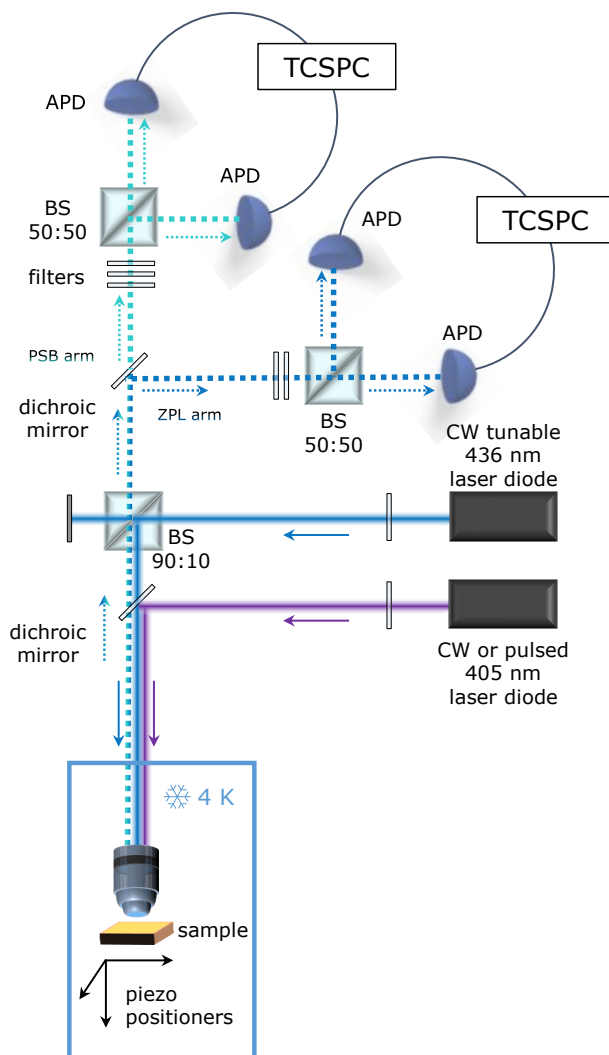


FIGURE 4.1 – Montage expérimental. BS = lame séparatrice (*beam splitter*), PSB arm = bras de la réplique de phonons (*Phonon sideband arm*), ZPL arm = bras de collection de la raie à zéro phonon, TCSPC = carte de comptage (*Time-correlated single photon counting*)

Il s'agit du dispositif expérimental basé sur le cryostat Optidry, auquel ont été apportées quelques modifications :

- Un laser continu et accordable (Toptica DL Pro) a été ajouté pour l'excitation résonante. Ce laser est grossièrement accordable entre 435 nm et 437 nm, et finement accordable grâce à un système piézoélectrique, sur un intervalle de longueur d'onde de

9 pm (~ 15 GHz). Cette accordabilité est suffisante pour la plupart des centres colorés dont la diffusion spectrale mesurée au spectromètre s'étend sur un intervalle compris entre 2,5 GHz et 12 GHz ($10 \mu\text{eV} - 50 \mu\text{eV}$, voir 3.1.3). La largeur de raie de ce laser est de 100 kHz ($\sim 0,063$ fm).

- Un lambdamètre (HighFinesse, WS6-200) est utilisé pour connaître précisément la longueur d'onde du laser accordable. Sa précision est de 2,5 fm. La longueur d'onde du laser est stabilisée par le lambdamètre grâce à une boucle de rétroaction.

- Le bras de collection a été divisé en deux grâce à un miroir dichroïque réfléchissant les longueurs d'onde inférieures à 452 nm. Cela nous permet d'avoir un bras de collection pour les photons provenant de la ZPL, et un bras de collection pour les photons provenant de la réplique de phonons ($\lambda \sim 462$ nm), qui sont les photons que nous allons collecter lors de l'excitation résonante. De cette façon, nous pouvons surmonter le chromatisme de notre montage, induit principalement par l'objectif (attoMICROSCOPY LT-APO/VIS/0.82) qui empêche de collecter simultanément l'ensemble du spectre d'émission entre 435 et 470 nm. La figure 4.2a montre deux spectres d'un ensemble d'émetteurs excités avec le laser à 405 nm, l'un acquis en utilisant le bras de la ZPL, l'autre en utilisant le bras de la réplique de phonons.

Cette étude a été menée sur un *flake* de 90 nm d'épaisseur, exfolié depuis un cristal de hBN HPHT [3], sur substrat SiO_2 (285 nm)/Si. Il a ensuite été irradié au microscope électronique avec une tension d'accélération de 15 keV, un courant de 10 nA et un faisceau d'électrons légèrement défocalisé de 300 nm de diamètre.

Toutes les mesures ont été effectuées sur le même centre coloré. Le déclin de sa fluorescence est montré en figure 4.2c. Ce centre coloré a été choisi car il est particulièrement stable. Aucune diffusion spectrale, aux échelles de temps supérieures ou égales au temps d'intégration de 2 s, n'est visible sur l'accumulation de spectres mesurés au spectromètre présentée en figure 4.2b.

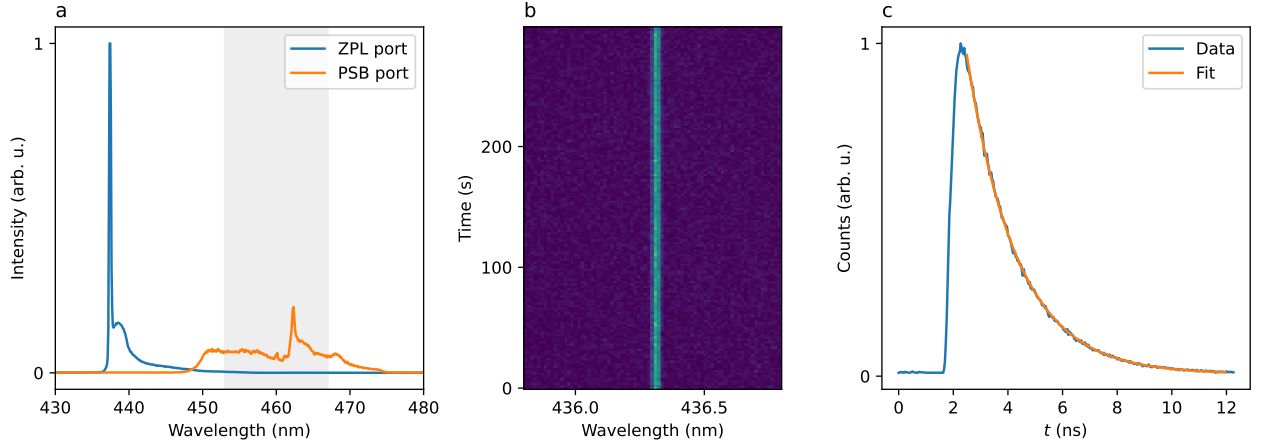


FIGURE 4.2 – Mesures de photoluminescence. a) Spectres d'un ensemble d'émetteurs excités avec le laser à 405 nm. Courbe bleue : bras de la ZPL, courbe orange : bras de la réplique de phonons, zone grisée : filtre passe-bande (centré à 460 nm, de largeur 14 nm) utilisé dans le bras de la réplique de phonons. L'intensité relative entre les deux courbes a été modifiée pour mieux distinguer la réplique de phonons. b) Diffusion spectrale du centre coloré étudié dans ce chapitre. Le temps d'intégration est de 2 s par spectre. c) Temps de vie du centre coloré, $T_1 = 1,83$ ns extrait grâce à l'ajustement par une exponentielle décroissante (courbe orange).

4.2 Excitation résonante du centre coloré

On commence par balayer la longueur d'onde du laser accordable autour de la longueur d'onde du centre coloré (mesurée approximativement au spectromètre en PL), afin de trouver la longueur d'onde de résonance. Autour de la résonance, on observe une augmentation du signal détecté dans le bras de la réplique de phonons. Cet effet est représenté sur la figure 4.3a où quatre balayages ont été effectués à des puissances différentes. Chaque courbe peut être ajustée par une gaussienne, ce qui indique un élargissement spectral inhomogène [4], que l'on attribue à la présence de diffusion spectrale. La largeur à mi-hauteur de cette gaussienne ne semble pas dépendre de la puissance et vaut en moyenne $\Delta\nu_{inhom} = 4,0 \pm 0,3$ GHz. Cette grandeur correspond à la largeur de raie inhomogène et est très au-dessus de la largeur de raie naturelle¹ $\Delta\nu_{nat} = \frac{1}{2\pi T_1} = 88$ MHz, où T_1 est le temps de vie (voir figure 4.2c).

On peut aussi extraire de l'ajustement le taux de comptage maximal à chaque puissance. On obtient ainsi la figure 4.3b. On observe que le taux de comptage est linéaire en fonction de la puissance, ce qui suggère une excitation bien inférieure à la saturation. Nous allons maintenant montrer que le régime d'excitation est plus complexe.

1. Ici, la largeur naturelle calculée correspond à la largeur d'un balayage résonant qui sonde la population de l'état excité, et non à la largeur naturelle observable sur un spectre. Ceci justifie l'absence du facteur 2 au dénominateur. Il est possible de retrouver cette expression en utilisant l'équation 4.1, et en supposant $T_2 = 2T_1$ et une faible puissance d'excitation pour négliger le *power broadening*.

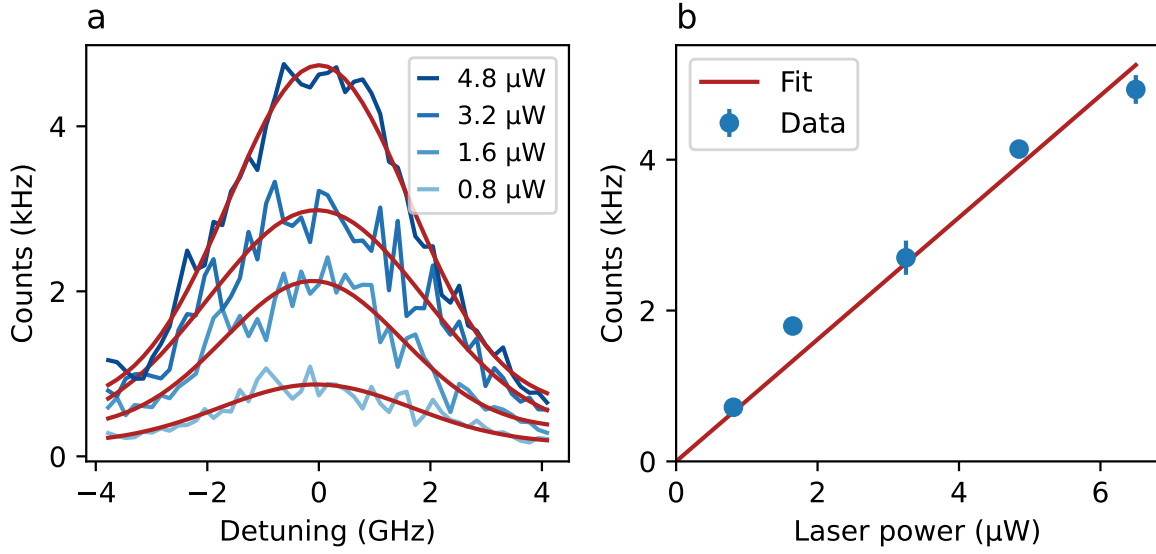


FIGURE 4.3 – a) Balayages de la longueur d’onde du laser résonant à quatre puissances différentes. Les courbes rouges sont des ajustements gaussiens des données. b) Taux de comptage maximal (extrait des balayages précédents) en fonction de la puissance du laser résonant. La courbe rouge est un ajustement linéaire des données.

En modélisant les situations avec et sans diffusion spectrale, Aymeric Delteil a prouvé que l’allure de l’intensité et de la largeur de raie en fonction de la puissance du laser sont drastiquement différentes dans le cas de l’élargissement spectral homogène et inhomogène.

Ces simulations sont réalisées à partir de l’équation 1.9 donnant la population de l’état excité ρ_{ee} sous excitation résonante. Nous avons mentionné dans la section 1.1.3 que l’intensité moyenne de la fluorescence $C(\Omega_R, \omega_L, \omega_{ge})$ est proportionnelle à ρ_{ee} . La réponse homogène de l’émetteur à une excitation laser résonante est donc :

$$C(\Omega_R, \omega_L, \omega_{ge}) \propto \rho_{ee} = \frac{1}{2} \frac{\Omega_R^2 T_1 / T_2}{(\omega_{ge} - \omega_L)^2 + T_2^{-2} + \Omega_R^2 T_1 / T_2} \quad (4.1)$$

où Ω_R est la fréquence de Rabi, $\hbar\omega_{ge}$ l’énergie de la transition, $\hbar\omega_L$ l’énergie du laser et T_2 le temps de cohérence.

Cette équation est utilisée pour tracer la courbe bleue sur la figure 4.4a représentant le taux de comptage à résonance, sans prendre en compte l’élargissement inhomogène (diffusion spectrale). On observe sur cette courbe la forme habituelle de la saturation d’un système à deux niveaux. L’équation 4.1 donne aussi la largeur à mi-hauteur d’un balayage résonant lorsqu’il n’y a que de l’élargissement homogène : $2\pi\Delta\nu_{\text{hom}} = 2\sqrt{1 + \Omega_R^2 T_1 T_2 / T_2}$. Elle est tracée en bleu sur la figure 4.4b. L’augmentation de la largeur à mi-hauteur lorsque la puissance du laser d’excitation est augmentée est connue sous le nom de *power broadening* [5].

Maintenant, traitons le cas où il y a de la diffusion spectrale. Il est possible d'exprimer le taux de comptage et la largeur à mi-hauteur en adaptant l'équation 4.1 à la présence de diffusion spectrale. On obtient alors :

$$\bar{C}(\Omega_R, \omega_L) = \int d\omega_{ge} \mathcal{G}(\omega_{ge}) C(\Omega_R, \omega_L, \omega_{ge}) \quad (4.2)$$

où $\mathcal{G}(\omega_{ge})$ correspond à la densité de probabilité gaussienne de largeur $\Delta\nu = 4,0$ GHz, correspondant à la largeur mesurée lors des balayages résonants (figure 4.3a). Cette réponse inhomogène de l'émetteur à une excitation laser résonante nous permet de tracer en rouge le taux de comptage (figure 4.4a) et la largeur à mi-hauteur (figure 4.4b) en présence de diffusion spectrale. On peut voir que la largeur à mi-hauteur ne varie pas tant que le *power broadening* n'excède pas la largeur inhomogène $\Delta\nu_{inhom}$. On remarque également que le taux de comptage reste linéaire beaucoup plus longtemps lorsque la puissance d'excitation est augmentée en comparaison à la réponse homogène.

Ainsi, dans le cas où on excite de manière résonante et en présence de diffusion spectrale, on ne peut pas utiliser la formule usuelle de la saturation d'un système à deux niveaux (eq. 3.1). Il est quand même possible d'obtenir la valeur de la puissance de saturation grâce à la relation :

$$\frac{P}{P_{sat}} = \Omega_R^2 T_1 T_2 \quad (4.3)$$

où P est la puissance, P_{sat} est la puissance de saturation. Cette relation est déduite de l'équation 4.1, où P_{sat} est alors définie comme la puissance à laquelle la population du niveau excité atteint la moitié de sa valeur maximale à parfaite résonance ($\omega_L = \omega_{ge}$). Pour avoir accès à Ω_R et T_2 , il faut observer des oscillations de Rabi. C'est le but de la prochaine partie de ce chapitre.

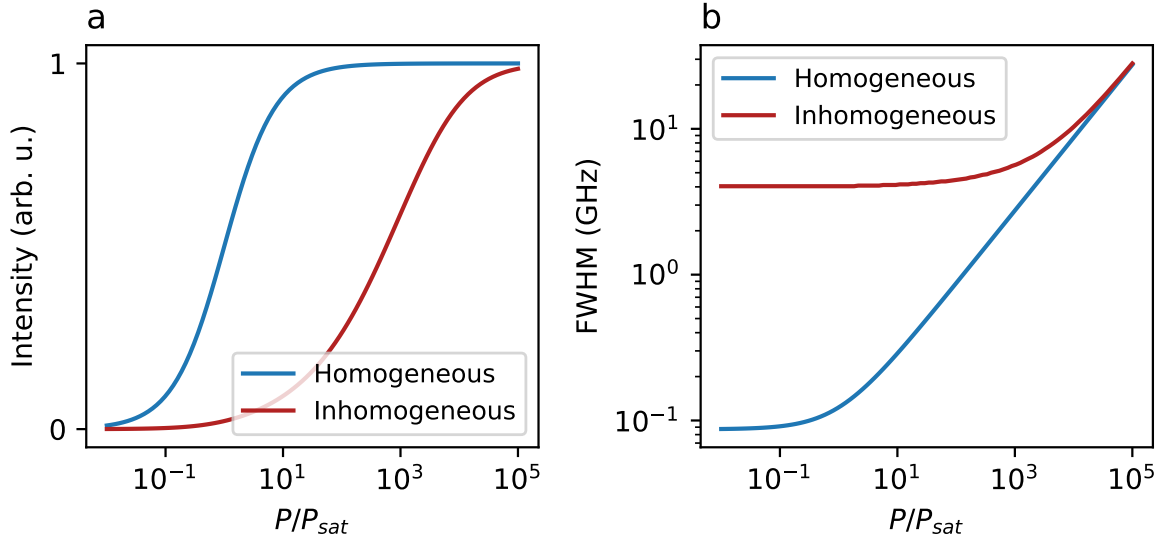


FIGURE 4.4 – Simulations réalisées par Aymeric Delteil. T_2 est pris égal à $2T_1$. a) Taux de comptage en fonction du paramètre de saturation P/P_{sat} , calculé dans la cas homogène (courbe bleue) et inhomogène (courbe rouge). b) Largeur à mi-hauteur des scans résonants, calculée dans la cas homogène (courbe bleue) et inhomogène (courbe rouge).

4.3 Corrélations de photons au second ordre aux temps courts

Le but de cette partie est d'observer des oscillations de Rabi. Nous avons choisi de les observer par une mesure de corrélations de photons au second ordre. Pour y parvenir, le signal du bras de la réplique de phonons est dirigé vers un montage Hanbury Brown et Twiss. Les résultats de la mesure sont présentés en figure 4.5, pour quatre puissances du laser résonant. On remarque que, même pour la plus faible puissance ($P = 0,5 \mu W$), on observe des oscillations. Cela indique que nous sommes déjà au-dessus de la puissance de saturation.

Lorsque l'on mesure des oscillations de Rabi, il est possible d'en extraire la fréquence de Rabi et le temps de cohérence T_2 de l'émetteur grâce à un ajustement.

L'équation décrivant la fonction $g^{(2)}(\tau)$ à résonance [6] est :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-\frac{T_1+T_2}{2T_1T_2}\tau} \left(\cos B\tau + \frac{T_1 + T_2}{2T_1T_2B} \sin B\tau \right) \quad (4.4)$$

où $B = \sqrt{\Omega_R^2 - (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})^2/4}$.

Cependant, cette equation ne prend pas en compte la diffusion spectrale, qui implique que l'excitation n'est pas toujours parfaitement résonante : il y a en général un désaccord entre la longueur d'onde du laser (fixe) et l'énergie de l'émission (fluctuante).

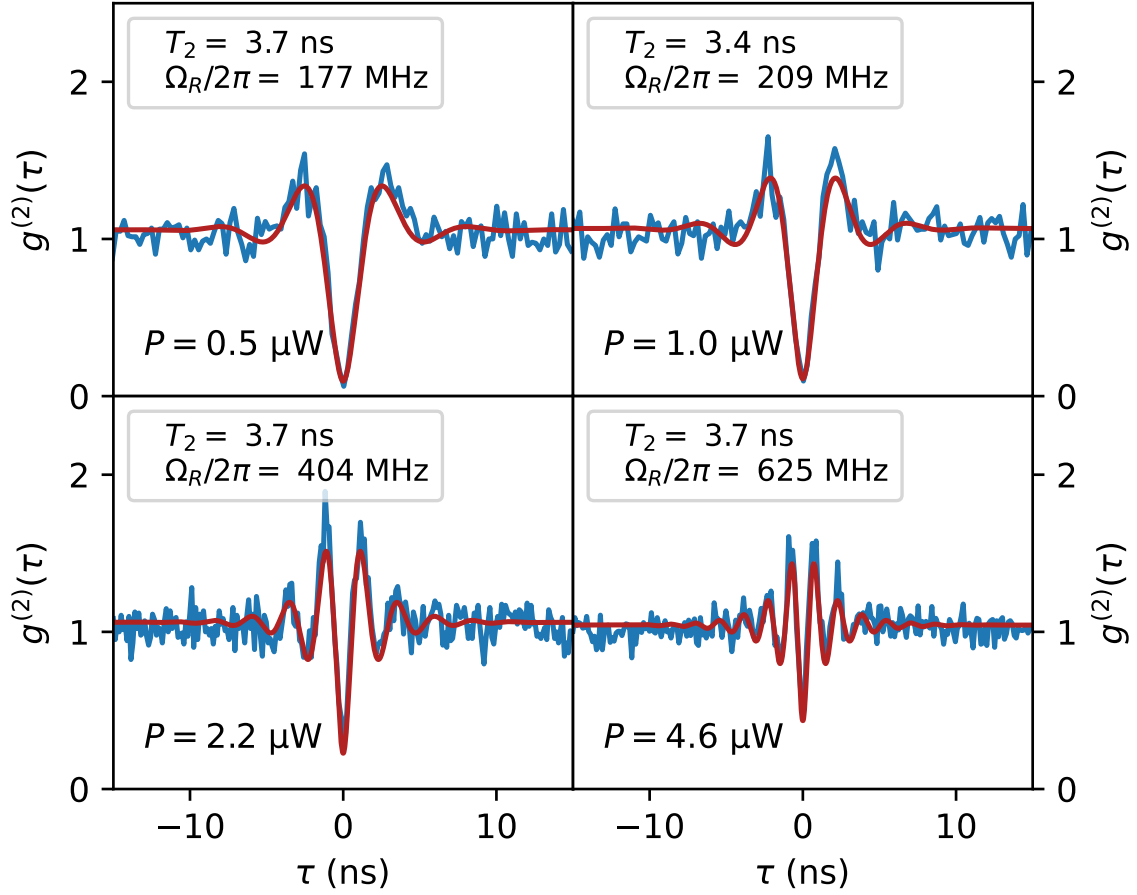


FIGURE 4.5 – Courbes bleues : corrélations aux temps courts à quatre puissances différentes, révélant de l'*antibunching* et des oscillations de Rabi amorties. Courbes rouges : ajustements des données en utilisant l'équation 4.6 prenant en compte la diffusion spectrale.

Pour un désaccord fixe, on remplace Ω_R par la fréquence de Rabi généralisée $\sqrt{\Omega_R^2 + \delta^2}$, où $\delta = \omega_L - \omega_{ge}$ est le désaccord entre le laser et l'émetteur [7, 8]. L'équation 4.4 devient alors :

$$g^{(2)}(\tau, \delta) = 1 - e^{-\frac{T_1+T_2}{2T_1T_2}\tau} \left(\cos \tilde{B}\tau + \frac{T_1 + T_2}{2T_1T_2\tilde{B}} \sin \tilde{B}\tau \right) \quad (4.5)$$

où $\tilde{B} = \sqrt{\sqrt{\Omega_R^2 + \delta^2} - (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})^2/4}$.

Enfin, il faut prendre en compte le fait que la présence de diffusion spectrale implique que le désaccord n'est pas fixe. Cependant, plus le désaccord est grand et plus le taux de comptage sera faible (l'excitation n'est plus efficace). La contribution aux grands désaccords sera donc plus faible que celle pour des petits désaccords dans la mesure de

coïncidences (le nombre de coïncidences est proportionnel au taux de comptage au carré). Ainsi, on peut associer un poids à chaque désaccord δ : le taux de comptage au carré correspondant à ce désaccord $C(\Omega_R, \delta)^2$.

Les corrélations de photons au second ordre expérimentalement mesurées $\tilde{g}^{(2)}(\tau) = \langle g^{(2)}(\tau, \delta) \rangle_\delta$, sont décrites, dans le cas où l'élargissement inhomogène est grand par rapport à l'élargissement homogène ($\Delta\nu_{inhom} \gg \Delta\nu_{hom}$), par l'équation suivante :

$$\tilde{g}^{(2)}(\tau) \propto \int d\delta C(\Omega_R, \delta)^2 g^{(2)}(\tau, \delta) \quad (4.6)$$

On utilise cette équation pour ajuster les oscillations de Rabi présentées en figure 4.5. On obtient une valeur de T_2 similaire pour les quatre puissances utilisées, qui vaut entre 3,4 et 3,7 ns. Nous sommes donc dans le cas où $T_2 \approx 2T_1$. Le centre coloré étudié émet donc des photons limités par transformée de Fourier entre deux sauts en longueur d'onde. Grâce aux ajustements, on obtient également la fréquence de Rabi pour chaque puissance du laser d'excitation. Cela permet d'estimer la puissance de saturation en excitation résonante en utilisant l'équation 4.3 :

$$P_{\text{sat}} = \frac{P}{\Omega_R^2 T_1 T_2} \approx 45 \text{ nW} \quad (4.7)$$

Toutes les mesures d'excitation résonante présentées dans ce chapitre sont donc effectuées bien au-dessus de la puissance de saturation, comme le montraient déjà les oscillations de Rabi observables à toutes les puissances utilisées.

Il est important de noter que l'équation 4.4 ajuste tout aussi bien les données que l'équation 4.6. Toutefois, les valeurs de la fréquence de Rabi et surtout du temps de cohérence T_2 extraites des ajustements avec chacune des deux équations sont bien différentes. En effet, dans le cas où l'équation 4.4 (qui ne prend pas en compte la présence de diffusion spectrale) est utilisée, T_2 devient dépendant de la puissance du laser : il diminue lorsque la puissance du laser augmente. Ce résultat a déjà été observé dans les centres NV et les boîtes quantiques [9]. Néanmoins, dans notre cas, quand on utilise l'équation 4.6 pour ajuster les oscillations, on obtient des valeurs de T_2 constantes quelle que soit la puissance du laser. Il n'y a donc pas besoin de supposer un processus de déphasage rapide qui viendrait diminuer le temps de cohérence lorsque la puissance du laser augmente. De plus, l'équation 4.6 est cohérente avec la diffusion spectrale présente dans notre système. Les différences selon l'équation utilisée (équation 4.4 ou équation 4.6) pour ajuster les oscillations de Rabi ont été analysées grâce à des simulations numériques développées par Aymeric Delteil et détaillées dans la référence [10].

4.4 Corrélations de photons au second ordre aux temps longs

Nous avons vu que, malgré la présence de diffusion spectrale, il est possible d'observer des oscillations de Rabi aux temps courts dans les mesures de corrélations de photons du centre coloré étudié. En outre, ces mesures contiennent également une signature de la diffusion spectrale dans les corrélations aux temps longs, ce qui va nous informer plus amplement sur ses caractéristiques.

Dans cette partie, les données de la figure 4.5 sont exploitées de manière différente afin d'obtenir les coïncidences aux temps longs. En utilisant des fenêtres d'intégration (*bin*) temporelles croissant de façon logarithmique (en suivant la méthode décrite dans la référence [11]), on obtient les délais τ entre deux photons allant jusqu'à 10 s. Le taux de coïncidence est ensuite normalisé par l'asymptote aux temps longs. Dans ce traitement de données, le comportement aux délais proches de 0 ($\tau < 20$ ns) ne nous intéresse pas car il a déjà été examiné dans la section précédente, et est donc exclu.

Le résultat de ce traitement de données est montré figure 4.6a pour différentes puissances du laser résonant (courbes bleues), ainsi que sous excitation non résonante pour comparaison (courbe rouge). On remarque qu'en excitation résonante on observe du *bunching* aux délais courts, dont l'amplitude varie avec la puissance mais dont la forme reste globalement la même. Ce *bunching* décroît jusqu'à atteindre une asymptote autour de $\tau \sim 10$ ms, au-delà de laquelle plus aucune variation dans la valeur du $g^{(2)}(\tau)$ n'est visible.

Deux phénomènes pourraient être à l'origine du *bunching* observé sous excitation résonante : le *blinking* et la diffusion spectrale.

En PL, aucun *bunching* n'est observé, ce qui élimine l'hypothèse du *blinking* de l'émetteur. En effet, en régime d'excitation non résonante, les fluctuations spectrales de l'émetteur ne sont pas visibles sous forme de fluctuations d'intensité. Le $g^{(2)}(\tau)$ d'un émetteur qui ne présente pas de *blinking* et qui est excité de manière non résonante est donc constant, qu'il présente de la diffusion spectrale ou non.

Cette mesure de PL confirme donc que le *bunching* vu en excitation résonante est dû à la présence de diffusion spectrale.

Pour obtenir plus d'informations sur la diffusion spectrale, on trace en figure 4.6b le degré de *bunching* $g^{(2)}(\tau) - 1$, normalisé par la valeur de son asymptote aux temps courts ($\tau \approx 0$), en fonction du délai τ . La forme de chaque courbe est similaire, mais plus la puissance est élevée et plus le point d'inflexion se décale vers les temps courts. On définit la grandeur T_{DS} comme étant le temps auquel le degré de *bunching* a diminué de moitié, c'est à dire : $g^{(2)}(T_{DS}) - 1 = (g_{tc}^{(2)} - 1)/2$, où $g_{tc}^{(2)}$ est l'asymptote aux temps courts de $g^{(2)}(\tau)$. T_{DS} représente le temps caractéristique entre deux sauts spectraux.

L'encadré du haut de la figure 4.6c montre la valeur de T_{DS} en fonction de la puissance du laser résonant. T_{DS} a pour ordre de grandeur quelques dizaines de μ s, allant de 50 μ s pour la puissance la plus faible à 10 μ s pour la puissance la plus élevée. Ces valeurs sont

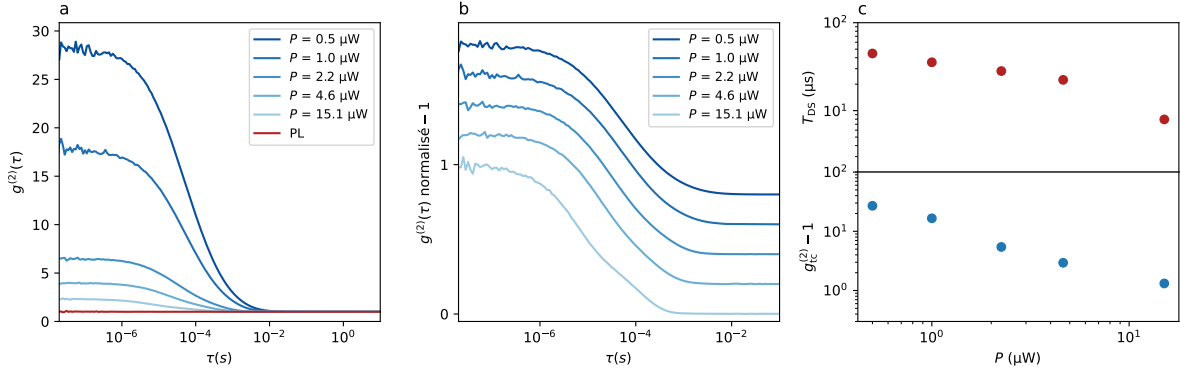


FIGURE 4.6 – a) Courbes bleues : corrélations aux temps longs à cinq puissances différentes en excitation résonante, révélant du *bunching*. Courbe rouge : corrélations aux temps longs à $950 \mu\text{W}$ en excitation non résonante, où aucun *bunching* n'est visible (collection dans la ZPL, filtre passe-bande $439/8 \text{ nm}$). b) Mêmes données mais normalisées et décalées verticalement pour plus de clarté. c) T_{DS} (encadré du haut) et $g_{tc}^{(2)} - 1$ (encadré du bas) en fonction de la puissance du laser.

similaires aux valeurs obtenus pour d'autres familles d'émetteurs dans hBN [12, 13]. La dépendance en puissance de T_{DS} indique que le laser a une influence sur la diffusion spectrale. Cette observation est confirmée par un changement dans la forme de la courbe représentant $g^{(2)}(\tau)$ à la plus haute puissance sur la figure 4.6b). Il suggère l'émergence d'un second processus de diffusion spectrale, à une échelle de temps distincte.

Maintenant que nous avons un ordre de grandeur du temps entre deux sauts spectraux, nous pouvons expliquer la façon dont la diffusion spectrale se manifeste sur nos mesures de $g^{(2)}(\tau)$. Pour les mesures présentées dans cette partie, la longueur d'onde du laser est choisie afin d'être à résonance, c'est-à-dire au maximum du nombre de coups/s sur le balayage résonant montré en figure 4.3a, ce qui correspond au maximum de la gaussienne définissant l'élargissement inhomogène. L'énergie du laser ω_L est donc fixe, tandis que l'énergie de la transition ω_{ge} varie à cause du phénomène de diffusion spectrale (en suivant la distribution gaussienne observée sur les balayages résonants). Intuitivement, si un photon est détecté au temps t_1 , cela indique que l'énergie de résonance est proche de l'énergie du laser ($\omega_{ge} \approx \omega_L$). Ainsi, il est plus probable de détecter un deuxième photon au temps t_2 tel que $t_2 - t_1 \ll T_{DS}$, c'est-à-dire avant qu'un saut spectral n'ait lieu (et que la résonance se déplace potentiellement loin de l'énergie du laser). C'est cette probabilité plus grande de détecter deux photons proches dans le temps plutôt qu'à un délai aléatoire qui explique le *bunching* observé.

Effectuer des mesures de $g^{(2)}(\tau)$ en excitation résonante est donc particulièrement pertinent pour déterminer la présence de diffusion spectrale et son temps caractéristique. Cependant, cette approche ne fonctionne que si la diffusion spectrale est plus lente que le temps de vie ($T_{DS} \gg T_1$).

L'encadré du bas de la figure 4.6c montre la valeur de l'asymptote aux temps courts

$g_{tc}^{(2)}$ en fonction de la puissance du laser. La quantité de *bunching* décroît fortement avec la puissance. En effet, à basse puissance, la largeur homogène $\Delta\nu_{hom}$ est égale à la largeur naturelle $\Delta\nu_{nat}$ (88 MHz), mais à plus haute puissance la largeur homogène s'élargit à cause du *power broadening* [5]. Ce *power broadening* diminue donc le rapport entre la largeur homogène et la largeur inhomogène (voir figure 4.7). La résonance ω_{ge} est donc plus large et l'émetteur plus facilement excité ($\omega_L \approx \omega_{ge}$ plus souvent) ce qui diminue la quantité de *bunching*.

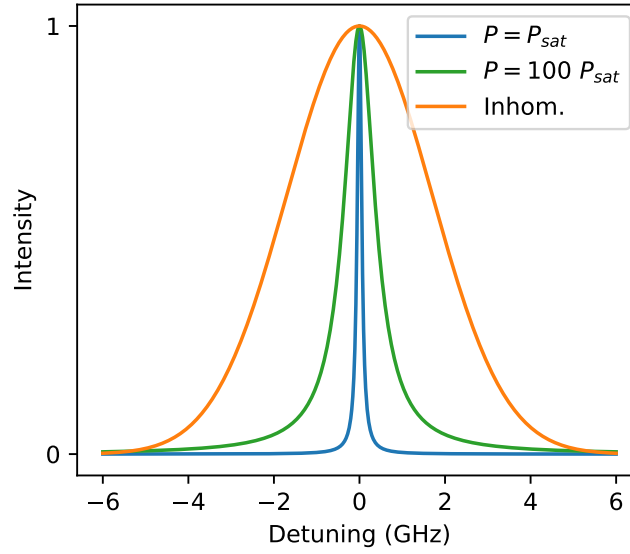


FIGURE 4.7 – Taux de comptage en fonction du désaccord laser-émetteur. Courbes bleue et verte : élargissement homogène pour $P = P_{sat}$ et $P = 100 P_{sat}$ respectivement, simulées en utilisant l'équation 4.1. Courbe orange : élargissement inhomogène décrit par l'équation 4.2, correspondant à une gaussienne de largeur 4 GHz (largeur mesurée sur les scans résonants figure 4.3).

Pour mieux comprendre la valeur du *bunching* à $\tau \ll T_{DS}$ et sa dépendance avec la puissance du laser, nous avons modélisé les corrélations au second ordre attendues dans le cas d'un système à deux niveaux présentant de l'élargissement inhomogène décrit par l'équation 4.2. Nous adoptons ici un traitement classique car $\tau \gg T_1$. L'asymptote aux temps courts $g_{tc}^{(2)}$ peut être identifiée grâce à l'approximation classique de $g^{(2)}(0)$:

$$g_{tc}^{(2)} = \frac{\langle I^2 \rangle}{\langle I \rangle^2} = \frac{\int d\omega_{ge} \mathcal{G}(\omega_{ge}) C(\Omega_R, \omega_L, \omega_{ge})^2}{[\int d\omega_{ge} \mathcal{G}(\omega_{ge}) C(\Omega_R, \omega_L, \omega_{ge})]^2} \quad (4.8)$$

La figure 4.8 montre le résultat obtenu pour une excitation à résonance en fonction de la puissance du laser (courbe bleue), dans le cas où $T_2 = 2T_1$. À basse puissance, la valeur de $g_{tc}^{(2)}$ est fixée par le rapport entre la largeur naturelle ($\Delta\nu_{nat} = \frac{1}{2\pi T_1} \approx 88$ MHz) et la largeur inhomogène ($\Delta\nu_{inhom}$). En revanche, à haute puissance, la largeur homogène

est élargie par le *power broadening* jusqu'à excéder la largeur inhomogène $\Delta\nu_{inhom}$. Les variations en intensité disparaissent donc, ce qui conduit à $g_{tc}^{(2)}(P \rightarrow \infty) = 1$.

Les valeurs expérimentales de $g_{tc}^{(2)}$ sont placées sur la même figure (points rouges). La tendance suit le modèle, mais les valeurs mesurées de $g_{tc}^{(2)}$ sont plus élevées que celles du modèle : il y a plus de *bunching* que ce que le modèle suppose.

L'origine de cet excès de *bunching* n'est pas totalement élucidée. Il pourrait y avoir une modification de l'énergie ω_{ge} de la transition par modification de l'environnement de l'émetteur. Des études menées sur d'autres systèmes semi-conducteurs ont mis en évidence plusieurs mécanismes de diffusion spectrale induits par le laser [14, 15]. Ce type d'interaction laser-émetteur est supposé augmenter le *bunching* et pourrait aussi expliquer la dépendance de T_{DS} en fonction de la puissance du laser. Il est également important de noter que le long temps d'intégration (supérieur à 24h pour les plus basses puissances) pourrait aussi avoir une influence sur la diffusion spectrale.

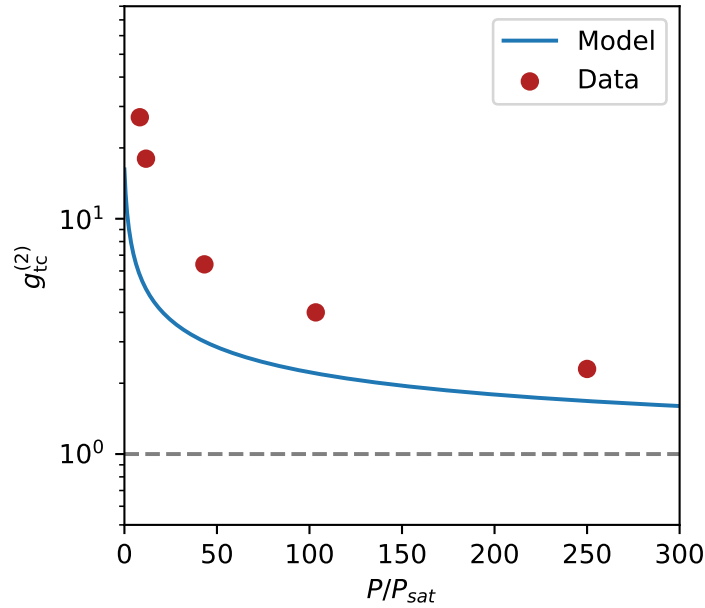


FIGURE 4.8 – Points rouges : valeurs expérimentales de $g_{tc}^{(2)}$ en fonction de la puissance du laser. Courbe bleue : $g_{tc}^{(2)}$ en fonction de la puissance du laser calculé en utilisant l'équation 4.8 . Ligne pointillée : asymptote lorsque $P \rightarrow \infty$: $g_{tc}^{(2)} = 1$.

4.5 Excitation résonante en régime impulsionnel

La dernière expérience d'excitation résonante a été réalisée en régime impulsionnel grâce à un laser titane-saphir femtoseconde (Coherent, Mira) doublé en fréquence pour

émettre à 436 nm. Le doublage de fréquence prolonge l'impulsion laser : à 436 nm, elle a une durée de 14,5 ps.

Étant donné l'inégalité : $\Delta\nu \Delta t \geq K$ où $\Delta\nu$ est la largeur de raie (en Hz), Δt est la durée de l'impulsion et K dépend de la forme de l'impulsion, on obtient une largeur de raie entre 10 et 30 GHz pour une impulsion de 14,5 ps. Cette largeur de raie est donc plus grande que la largeur de raie inhomogène $\Delta\nu_{inhom}$ du centre coloré (4 GHz). Ainsi on ne devrait plus observer de *bunching* car le laser est résonant pour toutes les valeurs que ω_{ge} peut prendre à cause de la diffusion spectrale. La figure 4.9 à gauche montre bien une courbe de corrélations aux temps longs où le *bunching* est négligeable.

La figure 4.9 à droite montre les corrélations aux temps courts où aucun pic de coïncidences n'est discernable au délai nul. C'est la meilleure mesure de pureté d'un centre bleu que nous avons obtenue jusqu'ici. Ces résultats préliminaires suggèrent que cette méthode d'excitation est très avantageuse, et permet de satisfaire les exigences en terme de pureté de nombreuses applications en technologies quantiques [16].

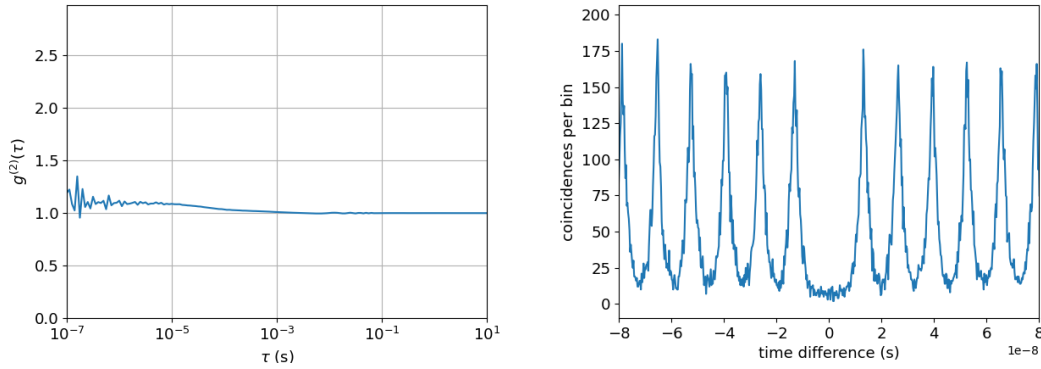


FIGURE 4.9 – Corrélations de photons en excitation résonante impulsionnelle. Gauche : Corrélations aux temps longs à $3 \mu\text{W}$ où très peu de *bunching* est observé. Droite : Corrélations aux temps courts, où aucun pic au délai nul n'est observé.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié un centre coloré bleu sous excitation résonante. Des balayages résonants ont montré que cet émetteur présentait de la diffusion spectrale. La fonction d'autocorrélation aux temps courts est caractérisée par des oscillations de Rabi desquelles on peut déduire un temps de cohérence $T_2 \approx 2T_1$. Ce premier résultat important montre que la présence de diffusion spectrale n'est pas un obstacle pour l'observation d'oscillations de Rabi et la mesure de T_2 .

Les corrélations de photons aux temps longs montrent un groupement de photons important, dont les variations permettent d'extraire le temps caractéristique de la diffusion

spectrale, de l'ordre de quelques dizaines de μs . Nous avons également vu l'influence du *power broadening* sur la quantité de *bunching* observé.

Enfin, nous avons mené des expériences d'excitation résonante en régime impulsif confirmant notre interprétation sur la cause du *bunching* en régime continu, et permettant aussi d'atteindre une valeur $g^{(2)}(0)$ prometteuse pour ce système.

Il faut noter que des oscillations de Rabi avec des émetteurs dans le rouge dans hBN ont été observées dès 2019 par Konthasinghe *et al.* [17], sans pour autant mener à une démonstration d'indiscernabilité à ce jour. Les causes possibles sont

- une diffusion spectrale rapide,
- un taux de comptage trop faible (ou l'impossibilité d'intégrer suffisamment longtemps faute d'un montage stable),
- le photoblanchiment,
- une difficulté à filtrer les phonons acoustiques.

Dans le cas des centres bleus, les études menées dans ce chapitre ont montré que l'échelle de temps sur laquelle a lieu la diffusion spectrale est lente par rapport au temps de vie. Ainsi, un centre bleu a le temps d'émettre de l'ordre de dix mille photons consécutifs au spectre proche de la limite de Fourier avant qu'un saut spectral ait lieu. De plus, les mesures effectuées ont demandé un long temps d'intégration, mais l'émetteur et le montage se sont montrés particulièrement stables. Les conditions semblent réunies pour démontrer l'indiscernabilité des photons émis par les centres bleus dans hBN.

Bibliographie

- [1] Jake Horder, Simon J.U. White, Angus Gale, Chi Li, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Mehran Kianinia, Igor Aharonovich, and Milos Toth. Coherence properties of electron-beam-activated emitters in hexagonal boron nitride under resonant excitation. *Physical Review Applied*, 18(6) :064021, 2022. 69
- [2] Clarisse Fournier, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Julien Barjon, Stéphanie Buil, Jean-Pierre Hermier, and Aymeric Delteil. Investigating the fast spectral diffusion of a quantum emitter in hBN using resonant excitation and photon correlations. *Physical Review B*, 107(19) :195304, 2023. 69
- [3] Takashi Taniguchi and Kenji Watanabe. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba–BN solvent. *Journal of crystal growth*, 303(2) :525–529, 2007. 71
- [4] Rodney Loudon. *The quantum theory of light*, pages 65–68. OUP Oxford, 2000. 72
- [5] Rodney Loudon. *The quantum theory of light*, pages 72–75. OUP Oxford, 2000. 73, 80

-
- [6] Rodney Loudon. *The quantum theory of light*, pages 353–358. OUP Oxford, 2000. 75
- [7] Mohammad Rezai, Jörg Wrachtrup, and Ilja Gerhardt. Detuning dependent Rabi oscillations of a single molecule. *New Journal of Physics*, 21(4) :045005, 2019. 76
- [8] Lucio Robledo, Hannes Bernien, Ilse Van Weperen, and Ronald Hanson. Control and coherence of the optical transition of single nitrogen vacancy centers in diamond. *Physical Review Letters*, 105(17) :177403, 2010. 76
- [9] Yu-Jia Wei, Yu He, Yu-Ming He, Chao-Yang Lu, Jian-Wei Pan, Christian Schneider, Martin Kamp, Sven Höfling, Dara P.S. McCutcheon, and Ahsan Nazir. Temperature-dependent Mollow triplet spectra from a single quantum dot : Rabi frequency renormalization and sideband linewidth insensitivity. *Physical Review Letters*, 113(9) :097401, 2014. 77
- [10] Clarisse Fournier, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Julien Barjon, Stéphanie Buil, Jean-Pierre Hermier, and Aymeric Delteil. Supplemental material : Investigating the fast spectral diffusion of a quantum emitter in hBN using resonant excitation and photon correlations. *Physical Review B*, 107(19) :195304, 2023. 77
- [11] Ted A. Laurence, Samantha Fore, and Thomas Huser. Fast, flexible algorithm for calculating photon correlations. *Optics Letters*, 31(6) :829–831, 2006. 78
- [12] Bernd Sontheimer, Merle Braun, Niko Nikolay, Nikola Sadzak, Igor Aharonovich, and Oliver Benson. Photodynamics of quantum emitters in hexagonal boron nitride revealed by low-temperature spectroscopy. *Physical Review B*, 96(12) :121202, 2017. 79
- [13] Boris Spokoyny, Hendrik Utzat, Hyowon Moon, Gabriele Grosso, Dirk Englund, and Mounqi G. Bawendi. Effect of spectral diffusion on the coherence properties of a single quantum emitter in hexagonal boron nitride. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(4) :1330–1335, 2020. 79
- [14] Mark J. Fernée, Taras Plakhotnik, Yann Louyer, Bradley N. Littleton, Christian Potzner, Philippe Tamarat, Paul Mulvaney, and Brahim Lounis. Spontaneous spectral diffusion in CdSe quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(12) :1716–1720, 2012. 81
- [15] A. Högele, M. Kroner, C. Latta, M. Claassen, I. Carusotto, C. Bulutay, and Atac Imamoglu. Dynamic nuclear spin polarization in the resonant laser excitation of an InGaAs quantum dot. *Physical Review Letters*, 108(19) :197403, 2012. 81
- [16] Igor Aharonovich, Dirk Englund, and Milos Toth. Solid-state single-photon emitters. *Nature Photonics*, 10(10) :631–641, 2016. 82

-
- [17] Kumarasiri Konthasinghe, Chitrleema Chakraborty, Nikhil Mathur, Liangyu Qiu, Arunabh Mukherjee, Gregory D. Fuchs, and A. Nick Vamivakas. Rabi oscillations and resonance fluorescence from a single hexagonal boron nitride quantum emitter. *Optica*, 6(5) :542–548, 2019. [83](#)

Chapitre 5

Interférences à deux photons avec un centre bleu dans hBN

Introduction

Les interférences à deux photons sont essentielles pour nombre d'implémentations de protocoles d'information quantique [1]. Les dispositifs envisagés comprennent une multitude d'émetteurs de photons uniques capables d'interférer. Toutefois, avant de vérifier l'indiscernabilité entre les photons provenant de différentes sources, il est intéressant de vérifier l'indiscernabilité de photons provenant d'une même source. Si beaucoup de familles d'émetteurs de photons uniques ont été découvertes dans les matériaux 2D, aucune démonstration d'indiscernabilité des photons émis par ces émetteurs n'a été réalisée. Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés photophysiques avantageuses des centres bleus dans hBN sont prometteuses pour atteindre ce but.

Dans ce chapitre, nous présentons une mesure de corrélations de photons provenant de la raie à zéro phonon, dans un interféromètre de Hong-Ou-Mandel, sous excitation non résonante impulsionnelle. Une indiscernabilité partielle des photons émis est observée grâce à l'utilisation d'une fenêtre de post-sélection temporelle. La dépendance de la visibilité Hong-Ou-Mandel par rapport à la largeur de cette fenêtre de post-sélection permet d'estimer le temps de déphasage T_2^* ainsi que le temps de cohérence T_2 de l'émetteur. Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans *Physical Review Applied* intitulée "Two-photon interference from a quantum emitter in hexagonal boron nitride" [2].

5.1 Montage expérimental

L'étude a été menée sur le même *flake* de 90 nm d'épaisseur déjà utilisé pour l'étude décrite dans le chapitre 4. Ce *flake* provenant d'un cristal de hBN HPHT (NIMS [3]) a

été exfolié sur substrat SiO_2 (285 nm)/Si, puis irradié au microscope électronique avec un faisceau légèrement défocalisé de diamètre ~ 300 nm, une tension d'accélération de 15 keV et un courant de 10 nA.

Le centre coloré choisi pour cette étude n'est en revanche pas le même que celui du chapitre 4. Son spectre est montré en figure 5.1a, où l'on observe l'allure habituelle d'un spectre d'émission d'un centre bleu à froid : une raie à zéro phonon étroite (40 % de l'émission) facilement séparable d'une épaule de phonons acoustiques (60 %). La réplique de phonons optiques n'est pas visible à cause de l'optimisation du signal au niveau de la ZPL, et du chromatisme du montage Optidry. La raie à zéro phonon du centre coloré est centrée à 436,24 nm. Les fluctuations de sa longueur d'onde sont limitées : moins de 20 pm, d'après l'accumulation de spectres mesurés au spectromètre présentée en figure 5.1b.

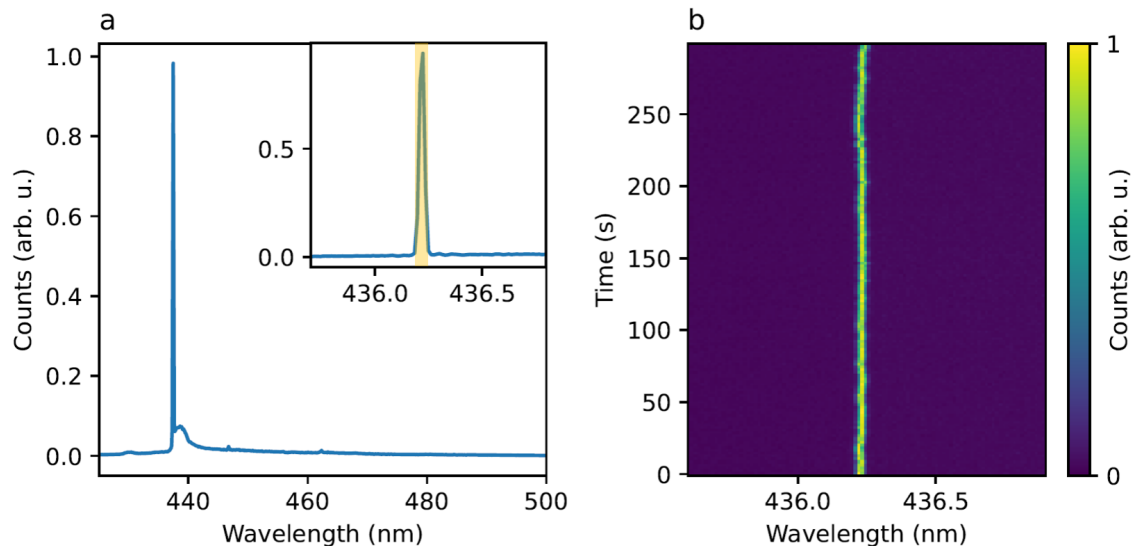


FIGURE 5.1 – Propriétés spectrales en PL à 4 K du centre coloré étudié dans ce chapitre. a) Spectre basse résolution de l'émetteur, où la raie à zéro phonon ainsi que l'épaule de phonons acoustiques sont visibles. Encart : spectre haute résolution de la raie à zéro phonon, les phonons acoustiques ne sont plus visibles à cause de la meilleure résolution. Le rectangle jaune représente le filtrage réalisé à l'aide d'un réseau à transmission dans le but de ne garder que les photons de la ZPL. b) Diffusion spectrale du centre coloré, où chaque spectre a un temps d'intégration de 2 s, pour une durée totale de 5 minutes.

Le montage expérimental est représenté en figure 5.2. Il s'agit du dispositif basé sur le cryostat Optidry, auquel a été ajouté un interféromètre de Mach-Zehnder retardé afin de séparer le flux de photons uniques en deux chemins menant chacun au *beam splitter* permettant à l'effet HOM d'avoir lieu.

Plus précisément, les modifications apportées sont les suivantes :

- La ZPL est filtrée grâce à un réseau à transmission de 1379 traits par millimètre et au couplage dans des fibres monomodes qui collectent seulement les photons provenant de la ZPL, les autres photons ayant été dispersés par le réseau à un angle différent. La

résolution R d'un tel système de filtrage est donnée par la formule de la résolution d'un réseau en transmission :

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN \quad (5.1)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière à filtrer, $\Delta\lambda$ est la largeur du filtre en nm, m l'ordre de diffraction (= 1, ici), et N le nombre de traits illuminés.

Pour $\lambda = 436$ nm et $N = 1379$ traits / mm \times 5 mm (diamètre du faisceau incident), on obtient $\Delta\lambda = 63$ pm (~ 100 GHz). Cette valeur a été confirmée expérimentalement en faisant varier la longueur d'onde d'un laser titane-saphir, et en relevant les deux longueurs d'onde pour lesquelles le signal du laser diminuait de moitié. Ce réseau de transmission est donc un filtre assez large comparé à la largeur de la ZPL et de ses fluctuations qui sont de l'ordre de la dizaine de GHz, mais assez étroit comparé à la largeur de l'épaule de phonons acoustiques qui est de 1,9 THz.

- Un polariseur garantit que les photons entrant dans l'interféromètre de Mach-Zehnder retardé ont une polarisation bien définie, ce qui est indispensable pour obtenir la meilleure indiscernabilité possible.

- Un des deux bras de l'interféromètre est retardé de 12,5 ns grâce à une fibre optique de 2,6 m. La valeur du délai a été choisie afin de correspondre à la fréquence de répétition du laser (80 MHz), de sorte que deux photons consécutifs puissent atteindre simultanément le second *beam splitter*, permettant à l'effet HOM d'avoir lieu.

- Une lame à retard à cristaux liquides est insérée dans l'autre bras afin de pouvoir changer la polarisation des photons passant par ce bras de 90° de manière rapide et fréquente. Le but est de réaliser en parallèle la mesure dans le cas où les photons sont censés être indiscernables et la mesure dans le cas où les photons sont rendus discernables à cause d'une différence de polarisation. Cela rend la comparaison entre les cas discernable et indiscernable plus robuste aux conditions expérimentales qui pourraient varier durant le temps d'intégration de cette longue mesure. Dans notre cas, nous avons choisi de faire varier la polarisation sur ce bras une fois par minute.

- Nous avons fait en sorte que le taux de comptage soit le même en sortie des deux bras de l'interféromètre. Un déséquilibre de signal entre les deux bras peut dégrader le résultat de la mesure d'indiscernabilité.

Le centre coloré choisi pour cette étude a été sélectionné en raison de son taux de comptage plus élevé que celui des autres centres colorés du *flake* : ~ 1200 coups / s en sortie de l'interféromètre de Mach-Zehnder, où seuls les photons de la ZPL sont comptabilisés. Pour obtenir ce taux de comptage, la puissance du laser utilisée est de 900 μ W. Cette valeur est supérieure à la puissance usuelle de 400 μ W. Elle reste malgré tout en-dessous de la puissance de saturation.

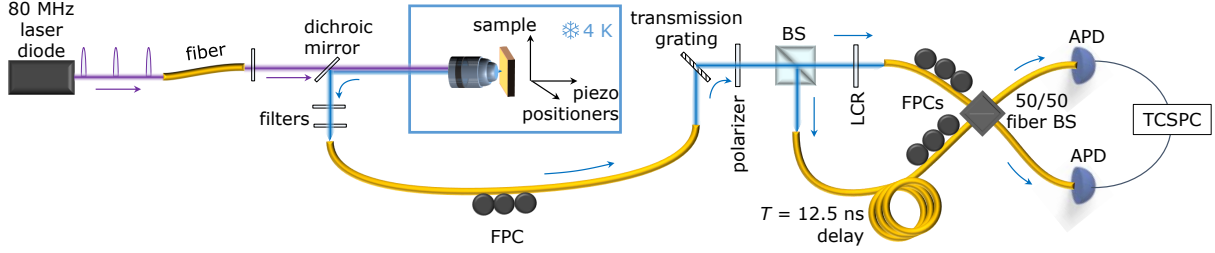


FIGURE 5.2 – Montage expérimental. FPC = Contrôleur de la polarisation de la fibre (*Fiber polarization controller*), BS = lame séparatrice (*beam splitter*), LCR = lame à retard à cristaux liquides (*Liquid-crystal retarder*), TCSPC = Carte de comptage (*Time-correlated single photon counter*).

5.2 Interférences à deux photons

Outre le montage expérimental, un autre aspect essentiel de notre étude a été la façon dont les données ont été traitées. La figure 5.3a montre une mesure du temps de vie de l'émetteur (courbe bleue), on y voit également la localisation temporelle de l'impulsion d'excitation laser (courbe pleine grise). Enfin, cette figure montre, en ombrage orange, la fenêtre de post-sélection que nous avons utilisée lors du traitement de toutes les données. Cette fenêtre a une largeur $\Delta t = 3$ ns. Elle est située après l'impulsion laser afin d'exclure les photons provenant d'une réexcitation due à la durée relativement longue de l'impulsion laser, et la fluorescence parasite du fond qui a un temps de vie très court.

La figure 5.3b montre une mesure de corrélations de photons au second ordre dans une configuration Hanbury Brown-Twiss de l'interféromètre (c'est-à-dire en utilisant seulement un des deux bras). Cette mesure donne une valeur de la pureté $g_{HBT}^{(2)}(0) = 0,14 \pm 0,03$, qui peut être limitée par la fluorescence résiduelle du fond, la présence d'autres centres colorés à proximité et les coups d'obscurité des APD.

Enfin, on mesure les coïncidences de photons dans une configuration HOM de l'interféromètre. La figure 5.3c montre les coïncidences mesurées durant 36h en alternant la polarisation entre la configuration parallèle, où la polarisation est la même entre les deux bras (configuration indiscernable), et la configuration orthogonale (configuration discernable), grâce à la lame à retard à cristaux liquides.

Le nombre de coïncidences détectées au délai nul dans la configuration parallèle donne la valeur $g_{HOM,\parallel}^{(2)}(0) = 0,32 \pm 0,05$, qui est réduite par rapport à la configuration orthogonale donnant la valeur $g_{HOM,\perp}^{(2)}(0) = 0,58 \pm 0,07$. C'est une preuve de la coalescence des photons due à l'effet HOM. Il est important de noter que la valeur de $g_{HOM,\parallel}^{(2)}(0)$ est inférieure à 0,5 qui est la limite classique [4]. En effet, comme l'expérience HOM consiste à faire arriver simultanément deux photons indiscernables sur un *beam splitter*, s'il n'y avait pas d'interférences quantiques, on mesurerait $g_{HOM,\parallel}^{(2)}(0) \geq 0,5$ (donné par la formule $g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{n}$ où n est le nombre de photons arrivant sur le *beam splitter*, avec $n = 2$ ici). C'est d'ailleurs ce que l'on mesure lorsque les photons sont discernables et que les

interférences quantiques sont supprimées : $g_{\text{HOM},\perp}^{(2)}(0) \geq 0,5$.

Le degré d'indiscernabilité non-corrigé des photons émis par ce centre coloré est donné par la visibilité des interférences :

$$V_{\text{HOM}} = 1 - \frac{g_{\text{HOM},\parallel}^{(2)}(0)}{g_{\text{HOM},\perp}^{(2)}(0)} \quad (5.2)$$

Nous obtenons alors la valeur $V_{\text{HOM}} = 0,44 \pm 0,11$. Il est important de noter que, sans la fenêtre de post-sélection, les interférences à deux photons observées sont faibles.

Dans le cas d'un émetteur avec une pureté idéale (c'est-à-dire : $g_{\text{HBT}}^{(2)}(0) = 0$), V_{HOM} vaut entre 0 dans le cas où les photons sont parfaitement discernables, et 1 dans le cas où les photons sont parfaitement indiscernables. Cependant, quand l'émetteur émet plusieurs photons à la fois de manière non négligeable, les valeurs théoriques de $g_{\text{HOM},\parallel}^{(2)}(0)$ et de $g_{\text{HOM},\perp}^{(2)}(0)$ sont revues à la hausse [5]. Il faut alors corriger la valeur de la visibilité pour prendre en compte la pureté imparfaite de l'émetteur. La formule de la visibilité corrigée est [6] :

$$V_{\text{HOM}}^{\text{corr}} = \left(1 + 2g_{\text{HBT}}^{(2)}(0)\right) V_{\text{HOM}} \quad (5.3)$$

Dans le cas de l'émetteur étudié, les valeurs théoriques prenant en compte sa pureté imparfaite sont indiquées par les barres gris clair pour le cas discernable, et par la barre gris foncé pour le cas indiscernable sur la figure 5.3c. Ainsi, on trouve une valeur corrigée de la visibilité HOM qui vaut $V_{\text{HOM}}^{\text{corr}} = 0,56 \pm 0,11$.

Pour mettre en perspective cette valeur, il faut la comparer à celles obtenues lors de mesures d'indiscernabilité avec d'autres systèmes. Il est cependant assez compliqué de trouver d'autres résultats obtenus exactement dans les mêmes conditions, afin que la comparaison soit justifiée. Nous nous restreignons ici aux mesures d'indiscernabilité réalisées avec des photons provenant d'un seul émetteur et en excitation non résonante impulsionnelle. Concernant les boîtes quantiques, qui ont actuellement les meilleures propriétés pour un émetteur de photons uniques à l'état solide, nous avons retenu trois travaux :

- La première démonstration d'indiscernabilité avec un système à l'état solide a été réalisée par Santori *et al.* [5] avec des boîtes quantiques InAs/GaAs dans des microcavités pilliers excitées 30 nm en-dessous de leur longueur d'onde d'émission, mais à résonance avec l'absorption d'un état excité. Sur trois boîtes quantiques, ils obtiennent des valeurs de visibilité entre 0,72 et 0,81.

- Gazzano *et al.* [7] utilisent des boîtes quantiques InAs/GaAs dans des cavités micropilliers en excitant dans la couche de mouillage. Ils observent une visibilité de $0,86 \pm 0,10$ lorsqu'ils excitent en-dessous de la puissance de saturation et $0,53 \pm 0,08$ lorsqu'ils sont 4 fois au-dessus de la puissance de saturation.

- A contrario, Gschrey *et al.* [8] étudient des boîtes quantiques InAs/GaAs dans une microlentille, et n'observent pas de dépendance de la visibilité en fonction de la puissance, même au-dessus de la saturation. Ils observent, en revanche, une dépendance de

la visibilité en fonction de la fréquence de répétition du laser d'excitation : ils mesurent une visibilité de $0,46 \pm 0,04$ pour une fréquence de répétition de 12,5 ns, et une visibilité de $0,80 \pm 0,07$ pour une fréquence de répétition de 2 ns. Cela est expliqué par de la diffusion spectrale rapide rendant discernables deux photons consécutifs trop espacés dans le temps.

Concernant les centres colorés, il semblerait qu'aucune mesure d'indiscernabilité des photons émis par le même centre NV ou centre SiV dans le diamant n'ait été effectuée. Aussi, beaucoup de mesures d'indiscernabilité sur les différents centres colorés existants ont été réalisées en excitation résonante [9, 10]. Notre mesure d'indiscernabilité peut, en revanche, être comparée à celle sur un centre V_{Si} dans SiC, réalisée par Morioka *et al.* [11], où une lentille à immersion solide est utilisée pour augmenter la collection. Ils trouvent une visibilité brute de $0,69 \pm 0,02$, et qui atteint $0,85 \pm 0,04$ lorsqu'une fenêtre de post-sélection est utilisée.

Enfin, Kaplan *et al.* [12] ont récemment prouvé que les nanocristaux pérovskites $CsPbBr_3$ émettent des photons indiscernables. Dans leur expérience, ils excitent au-dessus de la bande interdite, et sur trois nanocristaux pérovskites ils obtiennent des valeurs de visibilité corrigée entre $0,34 \pm 0,08$ et $0,56 \pm 0,12$. Contrairement à tous les autres travaux mentionnés précédemment, c'est la seule étude, avec celle sur un centre bleu présentée dans ce chapitre, prouvant l'indiscernabilité d'une famille d'émetteurs sans que ceux-ci soient intégrés dans un dispositif visant à augmenter la collection et/ou diminuer le déphasage. Cela laisse une marge d'amélioration en appliquant à ces deux familles d'émetteurs toutes les optimisations courantes réalisées sur les autres systèmes.

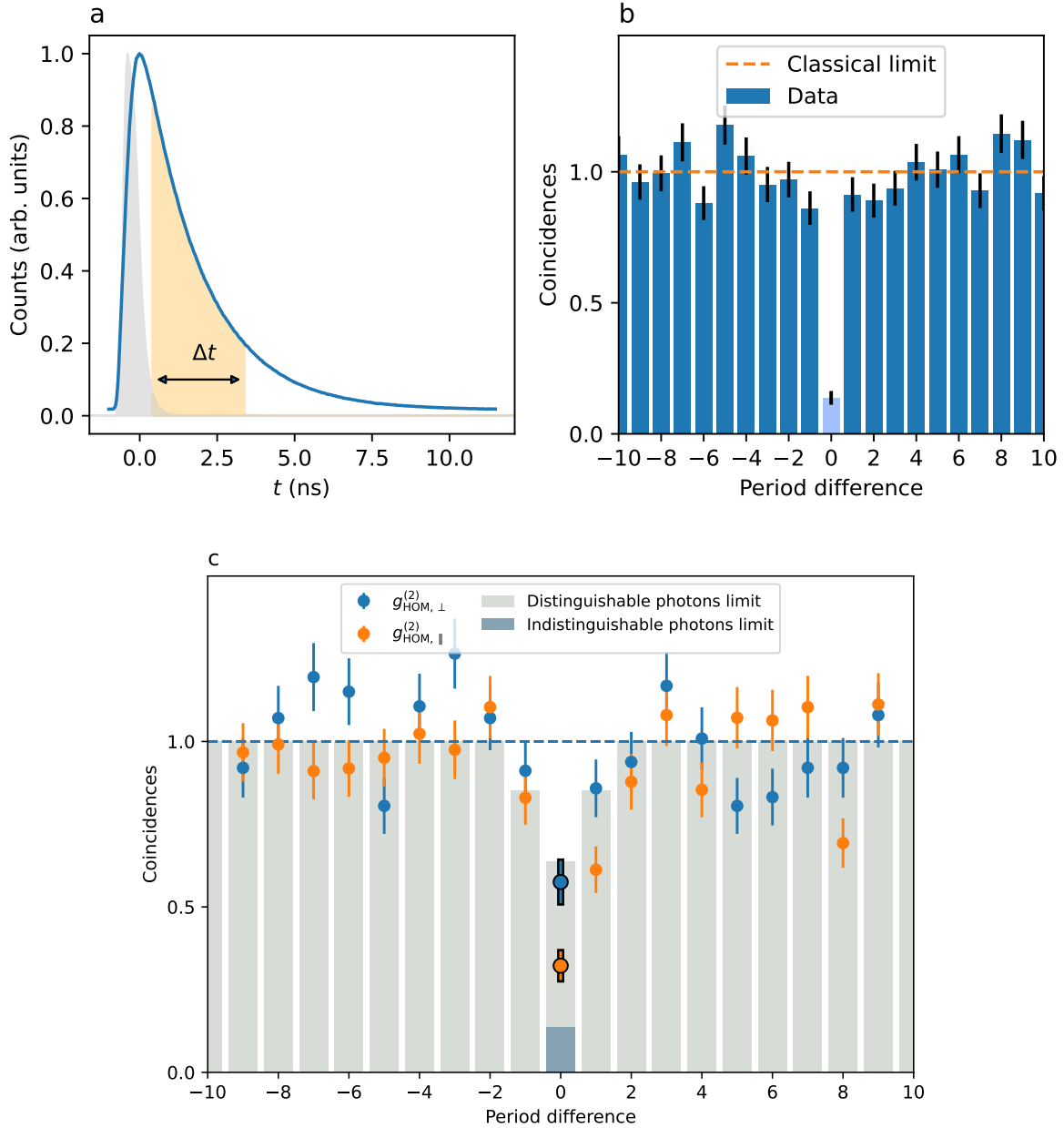


FIGURE 5.3 – a) Courbe bleue : histogramme des détections de photons en sortie de l'interféromètre. Un ajustement des données par une exponentielle décroissante (non montré) donne un temps de vie $1/\Gamma_{sp} = T_1 = 1,9$ ns. La réponse instrumentale est indiquée par la courbe pleine grise de largeur à mi-hauteur égale à 550 ps. L'ombrage orange de largeur $\Delta t = 3$ ns indique la fenêtre de post-sélection. b) Fonction de corrélation au second ordre des photons émis pendant Δt où $g_{HBT}^{(2)}(0) = 0,14 \pm 0,03$. c) Coïncidences à deux photons dans la configuration Hong-Ou-Mandel pendant Δt . Les points orange (bleus) représentent le taux de coïncidences normalisé dans le cas où la polarisation des deux bras est parallèle (perpendiculaire). Le pic central donne les valeurs $g_{HOM,\parallel}^{(2)}(0) = 0,32 \pm 0,05$ (configuration parallèle) et $g_{HOM,\perp}^{(2)}(0) = 0,58 \pm 0,07$ (configuration orthogonale). Les barres gris clair indiquent les valeurs théoriques de la mesure attendues pour des photons discernables avec $g^{(2)}(0) = 0,14$. La barre gris foncé indique la valeur théorique pour des photons entièrement indiscernables avec $g^{(2)}(0) = 0,14$.

5.3 Temps de cohérence de l'émetteur

Pour comprendre ce qui limite la valeur de la visibilité corrigée, on trace $V_{\text{HOM}}^{\text{corr}}$ en fonction de la largeur de la fenêtre de post-sélection Δt (figure 5.4a). On observe une baisse exponentielle de la visibilité lorsqu'on agrandit la fenêtre de post-sélection. Ce comportement est caractéristique de la présence de diffusion spectrale rapide ou de déphasage du dipôle. Le déphasage est causé par l'interaction de l'émetteur avec son environnement, qui induit des sauts de phase aléatoires sur un temps caractéristique noté T_2^* appelé temps de déphasage. Ce temps correspond à des processus ne modifiant pas l'énergie de la transition optique [13], contrairement à la diffusion spectrale.

Il a été prouvé théoriquement que l'utilisation d'une fenêtre de post-sélection temporelle peut améliorer la visibilité HOM dans le cas où la diffusion spectrale rapide et le déphasage sont les facteurs limitants [14, 15]. Cependant, cela se fait au détriment du nombre de coïncidences, car avec cette fenêtre, on ne considère qu'une partie des photons émis par l'émetteur.

L'utilisation de la post-sélection temporelle est devenue une méthode courante afin d'améliorer la valeur de la visibilité HOM obtenue [10, 11, 16, 17].

Pour donner une intuition du fonctionnement de la fenêtre de post-sélection sur la visibilité HOM, nous reprenons et élargissons un modèle simplifié utilisé par Lilian Childress [18]. Prenons un *beam splitter* 50 : 50 dont les deux ports d'entrée sont numérotés 1 et 2 et les deux ports de sortie sont numérotés 3 et 4. Il y a un détecteur à chaque port de sortie. Pour rappel, les relations d'entrée-sortie s'écrivent :

$$\begin{aligned}\hat{a}_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_1 + \hat{a}_2), \\ \hat{a}_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_1 - \hat{a}_2)\end{aligned}\tag{5.4}$$

où \hat{a}_n sont les opérateurs annihilation.

Considérons deux photons arrivant chacun par un port d'entrée du *beam splitter*. L'état quantique initial s'écrit :

$$\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger |0\rangle = |1_1 1_2\rangle\tag{5.5}$$

Si, par exemple, le premier photon est détecté au port de sortie 4, on peut alors écrire :

$$\hat{a}_4 |1_1 1_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0_1 1_2\rangle - |1_1 0_2\rangle) = -\hat{a}_4^\dagger |0\rangle\tag{5.6}$$

L'annihilation du premier photon détecté projette le photon restant dans une superposition d'état des deux ports d'entrée, qui est associée au même port de sortie 4 que le premier photon.

Donc, immédiatement après la détection du premier photon, la probabilité de détecter un photon sur le détecteur en sortie du port 3 est nulle. Toutefois, en fonction du temps,

la superposition d'état peut évoluer. Par exemple, si de la diffusion spectrale a eu lieu entre l'émission des deux photons, l'évolution du système en fonction de la différence de fréquence entre les deux photons vaut :

$$e^{-i\omega_1\tau}|0_11_2\rangle - e^{-i\omega_2\tau}|1_10_2\rangle = e^{-i\omega_1\tau}(|0_11_2\rangle - e^{-i(\omega_2-\omega_1)\tau}|1_10_2\rangle) \quad (5.7)$$

où τ est le délai entre deux détections. Le facteur de phase $e^{-i(\omega_2-\omega_1)\tau}$ va faire alterner le signe devant $|1_10_2\rangle$ en fonction du délai $\tau \neq 0$ entre les deux détections. Cela peut donner une composante $|0_11_2\rangle + |1_10_2\rangle = \hat{a}_3^\dagger|0\rangle$, ce qui correspond à un photon détecté dans le port de sortie 3, et donc à une coïncidence. Ainsi, on aura un nombre de coïncidences oscillant en fonction du délai τ mais valant toujours 0 pour $\tau = 0$. Cela veut dire que, même avec des photons de longueurs d'onde différentes, donc discernables, on peut voir un *dip* caractéristique d'interférences quantiques pour $\tau \sim 0$. Cependant, ce *dip* sera d'autant plus étroit que les photons sont discernables. Ce phénomène a déjà été observé par Legero *et al.* [19]. Néanmoins, dans le cas de la diffusion spectrale, la différence $\omega_2 - \omega_1$ n'est pas fixe donc, au lieu d'observer des oscillations du nombre de coïncidences en fonction de τ , on observe une moyenne des oscillations et ainsi un simple déclin des coïncidences dû à l'excitation impulsionnelle.

Prenons maintenant le cas de notre expérience : les photons ont la même fréquence mais l'émetteur est sujet au déphasage. On peut écrire phénoménologiquement l'évolution de la superposition obtenue en équation 5.6 comme :

$$|0_11_2\rangle - e^{-i\phi(t)}|1_10_2\rangle \quad (5.8)$$

où $\phi(t)$ est une variable aléatoire modélisant le déphasage. Le facteur de phase $e^{-i\phi(t)}$ va faire alterner le signe devant $|1_10_2\rangle$ en fonction du délai $\tau \neq 0$ entre les deux détections. Cela introduit de nouveau une composante $|0_11_2\rangle + |1_10_2\rangle = \hat{a}_3^\dagger|0\rangle$, ce qui correspond à un photon détecté dans le port de sortie 3, et donc à une coïncidence, comme précédemment dans le cas de la diffusion spectrale.

Le fait de prendre une fenêtre de post-sélection permet donc de réduire le délai τ entre 2 photons sortant du *beam splitter*, et de ne considérer que les détections centrées autour du *dip*, augmentant ainsi la visibilité.

Nous avons vu dans le chapitre 4 que la diffusion spectrale des centres bleus a lieu à l'échelle de la dizaine de microsecondes. Elle n'a ainsi pas d'effet sur la mesure HOM qui a lieu sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Le principal mécanisme limitant la visibilité, et à cause duquel la fenêtre de post-sélection est essentielle, est donc le déphasage.

Il est possible d'estimer le taux de déphasage γ^* en observant la dépendance de la visibilité en fonction de la largeur de la fenêtre de post-sélection. Pour ce faire, on extrait de la figure 5.4a un temps caractéristique $\tau_{V,exp}$ du déclin de la visibilité en ajustant les données par une exponentielle décroissante. On obtient $\tau_{V,exp} = 2,0 \text{ ns} \pm 0,5$.

Afin de faire correspondre ce temps caractéristique à une estimation de γ^* , Aymeric Delteil a simulé la visibilité HOM d'un système à deux niveaux soumis à du déphasage. Cette simulation est basée sur l'intégration numérique d'une équation pilote prenant en compte l'émission spontanée et le déphasage sous la forme de Lindblad. Plus de détails sont donnés en référence [20].

Cette simulation calcule la valeur de la visibilité HOM en fonction de la largeur de la fenêtre de post-sélection. Ce processus est répété pour différentes valeurs du déphasage γ^* , donnant par exemple les six courbes présentées en figure 5.4b. De chaque courbe, on peut extraire une valeur du déclin de la visibilité $\tau_{V,sim}$, tracée en bleu sur la figure 5.4c. Ainsi, on parvient à faire correspondre une valeur du déclin simulé à la valeur du déclin provenant des données expérimentales (point orange sur la figure 5.4c). La valeur du déphasage du centre coloré est donc égale à la valeur prise comme paramètre pour la courbe où on a la correspondance $\tau_{V,exp} = \tau_{V,sim} : T_2^* = 2,4 \pm 0,7$ ns. Cela donne la valeur du temps de cohérence $T_2 = (\Gamma_{sp}/2 + \gamma^*)^{-1} = 1,5$ ns, ce qui équivaut environ à la moitié de la limite d'indiscernabilité parfaite pour laquelle $T_2 = 2T_1 = 3,8$ ns.

La valeur de T_2 extraite ici de la mesure HOM, est plus faible que celle trouvée sur le centre coloré du chapitre 4, extraite des mesures de corrélations en excitation résonante ($T_2 = 3,8$ ns $\sim 2T_1$). Cela peut s'expliquer par l'excitation non-résonante utilisée pour la mesure HOM, en effet ce type d'excitation fournit de l'énergie à l'environnement de l'émetteur ce qui peut augmenter les processus de déphasage. Il est aussi possible que l'émetteur utilisé pour la mesure HOM ait, dès le départ, une moins bonne cohérence que celui étudié en excitation résonante.

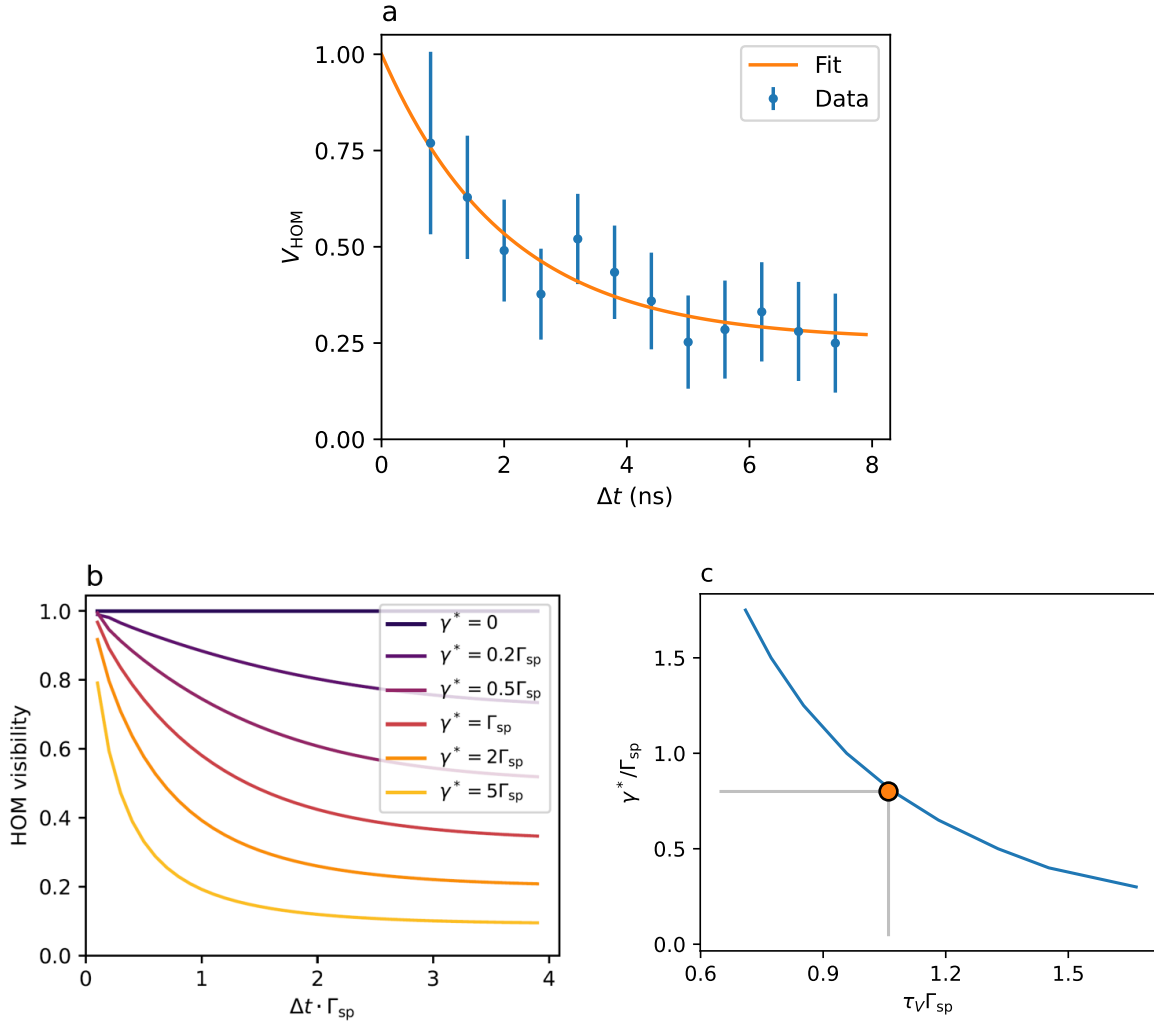


FIGURE 5.4 – a) Points bleus : visibilité HOM $V_{\text{HOM}}^{\text{corr}}$ en fonction de la largeur de la fenêtre de post-sélection Δt . Courbe orange : ajustement des données par une exponentielle décroissante, donnant le temps caractéristique de déclin $\tau_{V,\text{exp}} = 2$ ns. b) Simulation de V_{HOM} en fonction de Δt pour différentes valeurs de γ^* . c) Courbe bleue : temps caractéristique de déclin simulé $\tau_{V,\text{sim}}$ en fonction de γ^* (en unité du temps de vie radiatif Γ_{sp}). Point orange : valeur où $\tau_{V,\text{sim}} = \tau_{V,\text{exp}}$ permettant d'obtenir la valeur du déphasage du centre coloré : $T_2^* = 2,4 \pm 0,7$ ns.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons observé pour la première fois une indiscernabilité partielle des photons émis par un émetteur dans un matériau 2D. Nous avons obtenu la visibilité $V_{\text{HOM}}^{\text{corr}} = 0,56 \pm 0,11$ grâce à une fenêtre de post-sélection $\Delta t = 3$ ns et par la prise en compte de la pureté imparfaite.

La visibilité pourrait être améliorée par l'excitation résonante de l'émetteur. Cela

permettrait de ne plus dépendre des phonons pour peupler l'état excité, donc de réduire l'incertitude sur la durée pour que la transition d'intérêt soit effectivement excitée (*timing jitter*). On aurait une meilleure synchronisation des photons sur le *beam splitter* pour les faire interférer. De même, l'excitation résonante permet de réduire la puissance de saturation de plusieurs ordres de grandeur en excitant directement la transition d'intérêt. Cela permet de réduire le bruit de l'environnement et donc le déphasage, qui provient de l'interaction entre l'émetteur et son environnement.

La présence de déphasage de l'émetteur étudié dans ce chapitre a, en effet, été mise en évidence par l'observation d'un déclin de la visibilité HOM lorsque la fenêtre de post-sélection est élargie. Nous avons pu estimer le temps caractéristique du déphasage grâce à une correspondance entre valeur expérimentale du déclin de la visibilité et simulation de ce déclin. Nous avons obtenu $T_2^* = 2,4 \pm 0,7$ ns, donnant à son tour $T_2 = 1,5$ ns $\approx 0,8T_1$.

Nous avons vu lors de la comparaison de $V_{\text{HOM}}^{\text{corr}}$ à d'autres valeurs dans la littérature, qu'un grand nombre de facteurs peuvent jouer sur la visibilité, comme la puissance d'excitation et la fréquence de répétition du laser. L'intégration dans une cavité est un autre élément crucial pour l'amélioration de la visibilité. Cela permettrait d'augmenter le rapport entre les taux d'émission spontanée et de déphasage. Un facteur de Purcell de 7 (15) porterait la visibilité à 80% (respectivement 90%), tout en augmentant la collection. Ces valeurs ont déjà été atteintes ou dépassées pour des matériaux 2D [21, 22].

Au final, le fait d'avoir réussi cette démonstration d'indiscernabilité sans toutes ces optimisations laisse présumer de bonnes performances à venir.

Bibliographie

- [1] Emanuel Knill, Raymond Laflamme, and Gerald J. Milburn. A scheme for efficient quantum computation with linear optics. *Nature*, 409(6816) :46–52, 2001. 87
- [2] Clarisse Fournier, Sébastien Roux, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Stéphanie Buil, Julien Barjon, Jean-Pierre Hermier, and Aymeric Delteil. Two-photon interference from a quantum emitter in hexagonal boron nitride. *Physical Review Applied*, 19(4) :L041003, 2023. 87
- [3] Takashi Taniguchi and Kenji Watanabe. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba–BN solvent. *Journal of crystal growth*, 303(2) :525–529, 2007. 87
- [4] J. Bylander, I. Robert-Philip, and I. Abram. Interference and correlation of two independent photons. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 22 :295–301, 2003. 90

-
- [5] Charles Santori, David Fattal, Jelena Vučković, Glenn S. Solomon, and Yoshihisa Yamamoto. Indistinguishable photons from a single-photon device. *Nature*, 419(6907) :594–597, 2002. 91
- [6] Natasha Tomm. *A quantum dot in a microcavity as a bright source of coherent single photons*. PhD thesis, University of Basel, 2021. 91
- [7] O. Gazzano, S. Michaelis de Vasconcellos, C. Arnold, A. Nowak, E. Galopin, I. Sagnes, L. Lanco, A. Lemaître, and P. Senellart. Bright solid-state sources of indistinguishable single photons. *Nature Communications*, 4(1) :1425, 2013. 91
- [8] Manuel Gschrey, Alexander Thoma, Peter Schnauber, Mark Seifried, Ronny Schmidt, Benjamin Wohlfeil, Luzy Krüger, J-H Schulze, Tobias Heindel, Sven Burger, et al. Highly indistinguishable photons from deterministic quantum-dot microlenses utilizing three-dimensional in situ electron-beam lithography. *Nature Communications*, 6(1) :7662, 2015. 91
- [9] Disheng Chen, Johannes E. Fröch, Shihao Ru, Hongbing Cai, Naizhou Wang, Giorgio Adamo, John Scott, Fuli Li, Nikolay Zheludev, Igor Aharonovich, et al. Quantum interference of resonance fluorescence from germanium-vacancy color centers in diamond. *Nano Letters*, 22(15) :6306–6312, 2022. 92
- [10] Jesús Arjona Martínez, Ryan A. Parker, Kevin C. Chen, Carola M. Purser, Linsen Li, Cathryn P. Michaels, Alexander M. Stramma, Romain Debroux, Isaac B. Harris, Martin Hayhurst Appel, et al. Photonic indistinguishability of the tin-vacancy center in nanostructured diamond. *Physical Review Letters*, 129(17) :173603, 2022. 92, 94
- [11] Naoya Morioka, Charles Babin, Roland Nagy, Izel Gediz, Erik Hesselmeier, Di Liu, Matthew Joliffe, Matthias Niethammer, Durga Dasari, Vadim Vorobyov, et al. Spin-controlled generation of indistinguishable and distinguishable photons from silicon vacancy centres in silicon carbide. *Nature Communications*, 11(1) :2516, 2020. 92, 94
- [12] Alexander E.K. Kaplan, Chantalle J. Krajewska, Andrew H. Proppe, Weiwei Sun, Tara Sverko, David B. Berkinsky, Hendrik Utzat, and Mounqi G. Bawendi. Hong–Ou–Mandel interference in colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. *Nature Photonics*, pages 1–6, 2023. 92
- [13] Leonard Monniello. *Excitation résonante de boîtes quantiques pour la génération d'états non-classiques de la lumière*. PhD thesis, Paris 6, 2015. 94
- [14] Thomas Legero, Tatjana Wilk, Axel Kuhn, and Gerhard Rempe. Time-resolved two-photon quantum interference. *Applied Physics B*, 77 :797–802, 2003. 94

-
- [15] Ahsan Nazir and Sean D. Barrett. Overcoming non-Markovian dephasing in single-photon sources through postselection. *Physical Review A*, 79(1) :011804, 2009. 94
- [16] Je-Hyung Kim, Tao Cai, Christopher J.K. Richardson, Richard P. Leavitt, and Edo Waks. Two-photon interference from a bright single-photon source at telecom wavelengths. *Optica*, 3(6) :577–584, 2016. 94
- [17] Hannes Bernien, Lilian Childress, Lucio Robledo, Matthew Markham, Daniel Twitchen, and Ronald Hanson. Two-photon quantum interference from separate nitrogen vacancy centers in diamond. *Physical Review Letters*, 108(4) :043604, 2012. 94
- [18] Lilian Childress. Spins and photons : toward quantum networks. QCrypt conference, 2013. 94
- [19] Thomas Legero, Tatjana Wilk, Markus Hennrich, Gerhard Rempe, and Axel Kuhn. Quantum beat of two single photons. *Physical Review Letters*, 93(7) :070503, 2004. 95
- [20] Clarisse Fournier, Sébastien Roux, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Stéphanie Buil, Julien Barjon, Jean-Pierre Hermier, and Aymeric Delteil. Supplemental material : Two-photon interference from a quantum emitter in hexagonal boron nitride. *Physical Review Applied*, 19(4) :L041003, 2023. 96
- [21] Johannes E. Fröch, Chi Li, Yongliang Chen, Milos Toth, Mehran Kianinia, Sejeong Kim, and Igor Aharonovich. Purcell enhancement of a cavity-coupled emitter in hexagonal boron nitride. *Small*, 18(2) :2104805, 2022. 98
- [22] Oliver Iff, Quirin Buchinger, Magdalena Moczala-Dusanowska, Martin Kamp, Simon Betzold, Marcelo Davanco, Kartik Srinivasan, Sefaattin Tongay, Carlos Antón-Solanas, Sven Hoffing, et al. Purcell-enhanced single photon source based on a deterministically placed WSe₂ monolayer quantum dot in a circular Bragg grating cavity. *Nano Letters*, 21(11) :4715–4720, 2021. 98

Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse ont eu pour but de caractériser la famille récemment découverte de centres colorés bleus dans hBN. D'une part, nous avons caractérisé les propriétés quantiques des photons émis. Les centres bleus sont des émetteurs de photons uniques (chapitre 3), cohérents sous excitation résonante malgré la présence de diffusion spectrale (chapitre 4) et partiellement indiscernables sous excitation non résonante (chapitre 5). D'autre part, nous avons caractérisé deux propriétés spécifiques aux centres bleus, leur création par irradiation électronique (chapitre 3) et la diffusion spectrale de leur émission (chapitre 4).

Dans le premier chapitre, nous avons exposé les bases théoriques concernant les principales propriétés caractérisant un émetteur de photons uniques. Nous avons ensuite comparé différents systèmes émettant des photons uniques. Nous avons été particulièrement sensibles à la problématique de l'incorporation simultanée de multiples sources dans un dispositif intégré, qui est une implémentation largement considérée dans le contexte du traitement optique de l'information quantique. La reproductibilité de la longueur d'onde des émetteurs, leur positionnement déterministe et l'émission de photons uniques à la demande sont alors des objectifs à atteindre. En prenant tous ces facteurs en compte, nous avons vu qu'aucun système physique ne possède toutes ces propriétés. L'étude des centres bleus dans hBN, qui sont positionnables et ont une longueur d'onde reproductible, est venue s'inscrire dans ce contexte.

Le deuxième chapitre a présenté les différentes techniques expérimentales utilisées lors de la thèse. Nous avons notamment détaillé les protocoles d'exfoliation afin d'obtenir des *flakes* de hBN, et d'irradiation électronique afin d'y créer des centres bleus. Nous avons également évoqué le principe de la cathodoluminescence, et plus particulièrement l'excitation des centres colorés par un plasmon de volume généré par le faisceau d'électrons. Nous avons ensuite décrit les montages expérimentaux et techniques optiques couramment utilisés pendant la thèse combinant microscopie confocale, cryogénie, comptage de photons et spectroscopie. Enfin, nous avons présenté le traitement des données utilisé pour calculer la fonction d'autocorrélation d'intensité.

Dans le troisième chapitre, nous avons mesuré différentes propriétés photophysiques des centres bleus à l'échelle de l'émetteur individuel, à température ambiante et à basse température. Nous avons établi que les centres bleus sont des émetteurs de photons uniques photostables et brillants, et que les photons émis sont polarisés linéairement.

Lors de l'analyse spectroscopique à température cryogénique, nous avons montré que la raie à zéro phonon dominait l'émission et était séparable spectralement des phonons acoustiques. De même, les fluctuations de la longueur d'onde sont fortement réduites. L'étude en cathodoluminescence *in situ* de la création des défauts a mis en évidence un phénomène de saturation de leur taux de génération, indépendamment de la densité de courant utilisée. En confrontant les mesures en cathodoluminescence (CL) et en photoluminescence (PL), nous avons pu établir la relation de linéarité entre l'intensité de CL en fin d'irradiation et le nombre d'émetteurs visibles en PL. Pour finir, nous avons consacré une section à la nature du défaut qui est corrélée au centre coloré émettant à 4,1 eV. Cependant, sa structure exacte reste à préciser.

L'excitation résonante d'un centre bleu associée à des mesures de corrélations ont fait l'objet du chapitre 4. Des balayages résonants ont mis au jour l'élargissement inhomogène de l'émission, attribué à de la diffusion spectrale. Les corrélations de photons aux temps courts nous ont permis d'observer des oscillations de Rabi, desquelles nous avons extrait un temps de cohérence T_2 de l'émetteur très proche de la limite $2T_1$, en prenant en compte la diffusion spectrale dans notre modèle d'ajustement. Nous avons aussi pu étudier plus amplement la diffusion spectrale en observant les corrélations de photons aux temps longs, qui nous ont permis de déduire l'échelle de temps caractéristique entre deux sauts spectraux de quelques dizaines de microsecondes.

Pour finir, dans le chapitre 5, nous avons présenté une mesure d'indiscernabilité des photons émis par un centre bleu sous excitation non-résonante. Nous avons observé des interférences à deux photons avec une visibilité de $0,56 \pm 0,11$. De plus, nous avons pu estimer le temps de cohérence de l'émetteur en observant l'effet de l'élargissement de la fenêtre de post-sélection sur la visibilité des interférences. Nous obtenons une valeur du temps de cohérence $T_2 \approx 0,8T_1$, qui justifie l'indiscernabilité partielle des photons qui a été mesurée.

Les perspectives ouvertes par cette thèse sont multiples.

L'une des plus directes est l'étude de la dispersion statistique de la cohérence de différents centres bleus, sous excitation résonante et non-résonante. Cela permettrait d'expliquer la différence de cohérence que nous avons observée entre le centre excité de manière résonante et celui étudié pour la mesure d'indiscernabilité sous excitation non-résonante. Est-ce simplement dû à la dispersion statistique des temps de cohérence entre différents émetteurs, ou bien est-ce l'effet de la différence de régime d'excitation ? Dans ce cas, quels processus de décohérence entrent en jeu lors de l'excitation non-résonante ?

Les autres perspectives consistent à dépasser les limitations que nous avons rencontrées pendant cette thèse. L'intégration optique est une priorité afin d'augmenter la collection des photons émis, mais aussi pour s'affranchir du déphasage en accélérant l'émission spontanée grâce à l'effet Purcell. Cela aurait pour conséquence une meilleure brillance et une meilleure cohérence de l'émission. Cette thématique est déjà en cours d'étude avec les thèses de Domitille Gérard et Helmi Fartas.

L'intégration des centres colorés entre deux électrodes, permettrait de réduire la diffusion spectrale et d'accorder la longueur d'onde des émetteurs par effet Stark.

Enfin, la fluorescence de résonance, consistant à exciter de manière résonante et à collecter les photons de la raie à zéro phonon (partie cohérente de l'émission), permettra sans doute d'améliorer grandement la visibilité des interférences à deux photons.

L'implémentation de ces différentes améliorations soulèvera sûrement de nouvelles questions sur les phénomènes physiques relatifs aux centres bleus, donnant ainsi lieu à de nouvelles études fondamentales, tout en précisant la voie vers de possibles applications aux sciences de l'information quantique.

Titre : Centres colorés contrôlés en position dans le nitrure de bore hexagonal pour l'émission de photons uniques cohérents

Mots clés : centres colorés, photons uniques, technologies quantiques, nitrure de bore hexagonal, cohérence temporelle, interférences à deux photons

Résumé : Le traitement optique de l'information quantique nécessite des émetteurs de photons uniques indiscernables. Dans ce cadre, des émetteurs quantiques récemment découverts dans les matériaux 2D offrent de nouvelles perspectives en termes de dispositifs photoniques intégrés. Ainsi, dans le nitrure de bore hexagonal (hBN), une nouvelle famille de centres colorés a l'avantage de posséder une faible dispersion en longueur d'onde. Ces centres émettant dans le bleu ($\lambda \approx 435$ nm) peuvent également être positionnés de manière déterministe. Ces deux qualités sont rares parmi les émetteurs quantiques dans l'état solide et s'ajoutent en outre à des propriétés photophysiques avantageuses. Cette famille d'émetteurs constitue l'objet d'étude principal de cette thèse.

Dans un premier temps, nous détaillons les principales figures de mérite d'un émetteur de photons uniques : brillance, pureté, cohérence temporelle et indiscernabilité. Nous évoquons également les principaux systèmes physiques émettant des photons uniques, afin de contextualiser la caractérisation à suivre des centres colorés bleus dans hBN.

Nous décrivons, dans une deuxième partie, les méthodes expérimentales génériques employées au cours de la thèse en commençant par l'exfoliation mécanique permettant d'obtenir des cristaux de hBN et l'irradiation électronique pour la création des centres colorés. Ceux-ci sont ensuite caractérisés optiquement à l'échelle individuelle au moyen de techniques combinant microscopie confocale, cryogénie, comptage de photons et spectroscopie. Nous détaillons également le traitement des données utilisé pour calculer la fonction d'autocorrélation d'intensité.

Le troisième chapitre est consacré aux mesures

de différentes propriétés photophysiques des centres bleus à l'échelle de l'émetteur individuel, telles que le temps de vie, la pureté, la polarisation et la photostabilité. Nous nous intéressons également au processus de création des centres colorés bleus, en effectuant des mesures de cathodoluminescence *in situ*, complétées par des mesures optiques. La nature microscopique de cette famille de centres colorés est également évoquée. Nous traitons ensuite de l'excitation laser résonante d'un centre bleu. L'étude des corrélations de photons permet d'observer des oscillations de Rabi, et d'en extraire le temps de cohérence de l'émetteur. En outre, ces corrélations donnent accès à la dynamique de la diffusion spectrale prenant place à une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de microsecondes.

Enfin, nous étudions l'indiscernabilité des photons émis par un centre bleu en mesurant les corrélations de photons dans un interféromètre de Hong, Ou et Mandel. Nous mettons en évidence le phénomène d'interférence à deux photons témoignant de l'indiscernabilité partielle des photons émis par le centre coloré. Ce résultat prometteur pourra être améliorée grâce à l'intégration des émetteurs dans des structures photoniques visant à augmenter la collection et diminuer l'impact du déphasage. Les résultats détaillés dans cette thèse démontrent le potentiel de ces centres colorés bleus dans hBN pour des applications dans le domaine de l'information quantique. De futurs développements permettront une meilleure compréhension et un meilleur contrôle de leur dynamique d'émission ainsi que leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques. Ces travaux ouvrent de nouvelles perspectives en termes de photonique quantique avec des matériaux 2D.