

Détection et caractérisation d'un centre NV unique

Dans le chapitre 2, nous avons décrit les caractéristiques d'un centre NV, ainsi que la préparation des échantillons dans le diamant massif. Nous allons à présent étudier la fluorescence d'un centre NV unique sous excitation continue.

Dans un premier temps, on verra comment isoler un centre NV unique à l'aide du microscope confocal décrit dans le chapitre précédent. On analysera la lumière de fluorescence grâce au montage d'autocorrélation d'intensité, afin d'observer les effets de regroupement et d'anticorrélation de photons qui constituent la signature d'un objet unique. Nous détaillerons aussi plusieurs études photophysiques effectuées sous excitation continue, qui nous permettront d'observer et de caractériser quantitativement des effets de pompage vers un état métastable.

Nous aborderons ensuite les expériences réalisées avec des nanocristaux de diamant. Nous détaillerons la préparation de ces cristaux, ainsi que les observations effectuées, qui ont montré un changement de la durée de vie des centres NV par rapport à la valeur observée dans le diamant massif. Ce changement sera attribué au fait que le taux d'émission spontanée dépend de l'indice du matériau environnant le centre émetteur.

Partie A : Centres NV dans le diamant massif

3.1 Détection d'un centre NV dans le diamant massif

Le montage expérimental décrit dans la section 2.3 est utilisé pour isoler les centres NV uniques dans le cristal de diamant. L'expérience consiste à trouver un centre émetteur, puis à analyser sa lumière de fluorescence. Nous avons examiné des échantillons de diamant massif irradiés et non-irradiés. Il s'est avéré que les diamants non-irradiés présentent la bonne concentration de centres NV, soit environ 3 – 4 par zone de $10 \times 10 \times 1 \mu\text{m}^3$.

Les expériences avec le diamant massif irradié, qui font l'objet de la ref. [46], nous ont permis de montrer que l'on est effectivement capable d'isoler un centre NV unique. Cependant nous n'avons pas poursuivi leur étude, car la concentration de centres NV dans ce type d'échantillon est trop élevée. Tous les résultats présentés dans la suite proviennent donc d'échantillons de diamant massif non irradiés.

3.1.1 Recherche d'un centre dans le diamant

Le cristal de diamant ($1.5 \times 1.5 \text{ mm} \times 100 \mu\text{m}$) est posé sur une lame de verre, et est maintenu par une lamelle de microscope. Une goutte d'huile (Cargille) permet le contact optique entre la lamelle et le cristal de diamant. Les diamants sont préalablement nettoyés aux ultrasons dans un bain d'acétone.

Dans les expériences suivantes, le trou de filtrage spatial du microscope confocal a un diamètre de $50 \mu\text{m}$. On utilise l'objectif de microscope Zeiss à immersion d'ouverture 1.3.

La recherche d'un centre NV est contrôlée par ordinateur. Un programme informatique permet de balayer l'échantillon sur la zone accessible par les cales piézoélectriques. L'utilisateur choisit ensuite le centre qu'il veut étudier, et le programme place le faisceau sur ce centre. Puis un asservissement informatique maintient le faisceau lumineux en place pour compenser les dérives du système de microscopie.

3.1.1.1 Balayage suivant l'axe Z

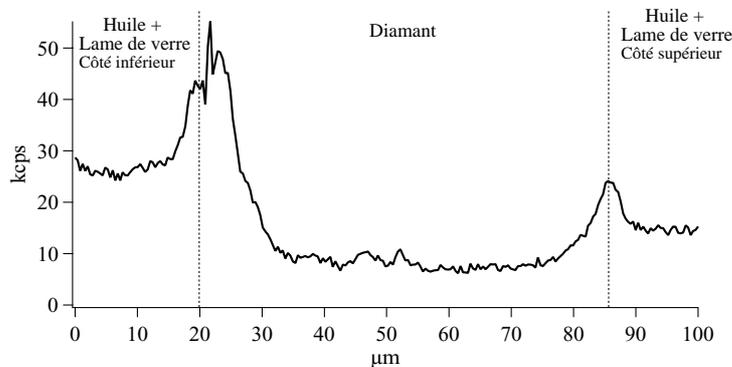


Figure 3.1: Balayage de la cale piezoélectrique Z à travers l'échantillon de diamant.

La figure 3.1 représente une coupe du diamant massif en déplaçant le point focal à travers l'échantillon. On remarque que sur les deux surfaces du cristal le taux de fluorescence est bien plus élevé qu'à l'intérieur du cristal. Afin de supprimer la fluorescence des surfaces du diamant, on a essayé d'effectuer un nettoyage sous plasma d'hydrogène à 750° pendant une dizaine de minutes, suivi d'un rinçage dans une solution de $\text{HCl} + \text{HNO}_2$. La première étape a pour but de saturer les liaisons libres de carbone sur la surface de diamant. La deuxième permet de nettoyer le cristal des résidus de la colle utilisée pour maintenir le cristal dans le plasma. Cependant ce procédé crée une quantité importante de centres NV en surface. Par la suite les surfaces ne seront pas traitées, et on placera le plan focal d'observation approximativement à une distance de $20 - 30 \mu\text{m}$ sous la surface.

3.1.1.2 Balayage suivant les axes X-Y

Une fois la profondeur d'observation fixée, on procède à un balayage horizontal. La figure 3.2 représente un balayage $5 \times 5 \mu\text{m}$ avec une résolution de 83 nm/pixel , suivant les axes X-Y de l'échantillon. Le balayage est effectué ligne par ligne en déplaçant le faisceau à l'aide des cales piézoélectriques. Pour éviter la déformation des images (à cause de l'hystérésis), le balayage est toujours effectué de la gauche vers la droite. En effet, l'hystérésis de la piézoélectrique induit un déplacement de trois pixels pour le balayage de la droite vers la gauche par rapport au sens inverse. Le temps de comptage par pixel est de 32 ms , ainsi l'acquisition d'une image de 50×50 pixels nécessite 2.5 minutes. Sur la figure 3.2 on observe des centres lumineux d'intensités différentes, provenant de

centres NV situés dans différents plans focaux. On observe que la concentration de centres NV n'est pas uniforme sur tout le cristal. Elle peut varier entre 3 – 4 centres par $25\mu\text{m}^2$, et environ 15 centres par $25\mu\text{m}^2$.

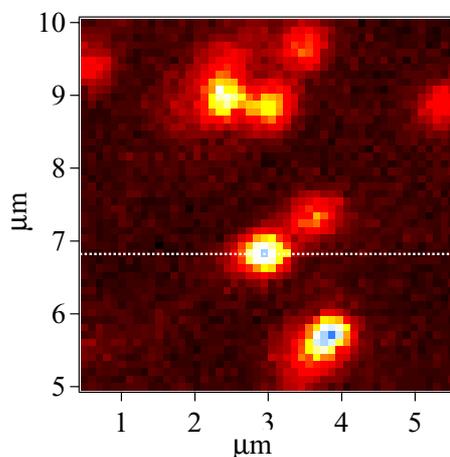


Figure 3.2: Balayage de la cale piézoélectrique XY de l'échantillon de diamant massif.

La figure 3.3 représente une coupe suivant le trait pointillé de la figure 3.2. Un ajustement par une gaussienne permet d'identifier les contributions respectives du fond et du centre NV. On estime une largeur à mi-hauteur de 570 nm, en accord avec la valeur théorique du spot d'excitation.

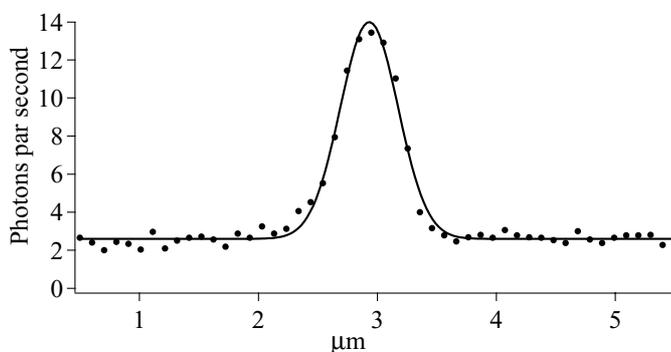


Figure 3.3: Coupe de la figure 3.2 suivant le trait pointillé

Remarque : Pour mesurer la taille du spot, il faut faire un balayage à faible puissance d'excitation. En effet puisque le taux d'émission du centre présente une saturation, un balayage à trop forte puissance élargira artificiellement la taille du spot mesuré.

3.1.2 Fonction d'autocorrélation d'un centre NV unique

Pour étudier un centre, notre dispositif expérimental permet de pointer l'un ou l'autre des centres émetteurs, qui apparaissent sur le balayage représenté sur la figure 3.2, puis de placer automatiquement le faisceau d'excitation sur le centre. La procédure d'optimisation de la position du faisceau sur

le centre NV est basée sur le même principe que l'asservissement décrit en section 2.3.2.1. Nous pouvons alors analyser la lumière de fluorescence émise par le centre choisi avec le dispositif Hanbury-Brown et Twiss décrit à la section 2.4. Un exemple de résultat est représenté sur la figure 3.4.

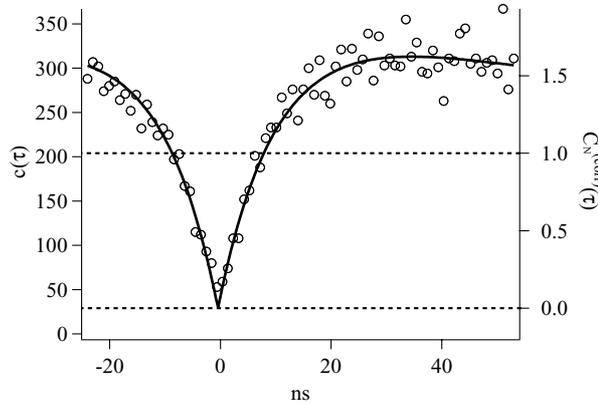


Figure 3.4: Courbe de dégroupement de photon d'un centre NV unique dans le cristal de diamant. La puissance d'excitation est de 1.3 mW. Le temps d'acquisition de 667 s et les nombres de photons par seconde enregistrés par les deux photodiodes sont $N_1 = 16620\text{cps}$ et $N_2 = 18440\text{cps}$. L'axe de gauche représente les coïncidences enregistrées, l'axe de droite la fonction d'autocorrélation après normalisation et correction du fond.

L'axe de gauche représente les coïncidences telles qu'elles sont enregistrées pour un centre NV. Le caractère quantique de la lumière émise est bien mis en évidence puisque $c(0) < c(t) \forall t \neq 0$ (voir chap 1). Cependant, cela ne constitue pas une preuve que l'émetteur est unique, qui correspond à la condition $g^{(2)}(0) = 0$. Il faut donc normaliser la courbe expérimentale, puis soustraire la contribution du fond de fluorescence pour obtenir la fonction d'autocorrélation du centre émetteur, et conclure ainsi de façon non ambiguë sur son unicité.

3.1.2.1 Normalisation

Par définition, la fonction d'autocorrélation est toujours normalisée, afin que pour une source poissonnienne $g^{(2)}(\tau) = 1 \forall \tau$. Les temps d'arrivée des photons d'une lumière poissonnienne sont par définition aléatoires et uniformément répartis dans le temps. Ainsi le nombre de coïncidences enregistrées pendant un temps T dans une fenêtre d'observation de taille w s'écrit $N_1 N_2 w T$, où N_1 et N_2 sont les nombres de photons par seconde enregistrés sur chacune des photodiodes à avalanche. Dans l'histogramme des temps d'arrivée, la fenêtre temporelle de mesure correspond à un canal de l'histogramme. Ainsi la courbe expérimentale normalisée $C_N(t)$ s'écrit :

$$C_N(t) = \frac{c(t)}{N_1 N_2 w T}. \quad (3.1)$$

Pour une puissance d'excitation de 1.3 mW (courbe expérimentale 3.4) $N_1 = 16620$ et $N_2 = 18440$ photons s^{-1} . Le temps d'intégration est de 667 s, et la taille d'un canal de l'histogramme de 1 ns. Le facteur de normalisation vaut ainsi $N_1 N_2 w T = 204$ événements par canal. On remarque qu'après normalisation¹ $C_N(0) = c(0)/204 = 0.19 \neq 0$. Nous ne pouvons donc pas conclure de façon non ambiguë sur l'unicité d'un centre NV, puisqu'en principe on devrait avoir $C_N(0) = 0$. Nous pouvons

¹La courbe normalisée n'est pas représentée

avancer deux hypothèses pour cet écart à la théorie : soit il y a plusieurs centres dans le volume d'excitation, soit il y a trop de lumière parasite. Dans la suite, nous allons calculer l'effet de ces deux hypothèses sur la valeur de $C_N(0)$, puis apporter la correction adéquate pour conclure sur l'unicité du centre observé.

3.1.2.2 Fonction d'autocorrélation de plusieurs centres

Considérons N centres émetteurs indiscernables à l'intérieur du volume d'excitation. L'intensité de fluorescence s'écrit alors $I(t) = \sum_{k=1}^N i_k(t)$. En supposant que chaque centre contribue de la même façon, et que les centres sont décorrélés deux à deux ($\langle i_k i_l \rangle = \langle i_k \rangle \langle i_l \rangle \forall k \neq l$), la fonction d'autocorrélation s'écrit :

$$g_N^2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (3.2)$$

$$= \frac{1}{\langle I \rangle^2} \sum_{k \neq l} \langle i_k(t) \rangle \langle i_l(t) \rangle + \frac{1}{\langle I \rangle^2} \sum_k \langle i_k(t) i_k(t+\tau) \rangle \quad (3.3)$$

On note que $\langle i_k(t) \rangle = \langle i_k(t+\tau) \rangle$. Or, à $\tau = 0$, le second terme de 3.3 est nul, car chaque émetteur unique à une probabilité nulle d'émettre deux photons à la fois (voir section 1.2.2.2). Puisque la contribution de chaque centre est identique, elle vaut $i_k(t) = I(t)/N = i(t)$, et la fonction $g_N^2(0)$ est égale à :

$$g_N^2(0) = \frac{1}{\langle I \rangle^2} \sum_{k \neq l} \langle i_k(t) \rangle \langle i_l(t) \rangle \quad (3.4)$$

$$= \frac{N(N-1)i^2(t)}{N^2 i^2(t)} \quad (3.5)$$

$$= 1 - \frac{1}{N}$$

Ainsi la fonction d'autocorrélation présente une valeur non nulle à $\tau = 0$ si l'on excite plusieurs centres simultanément. Par exemple, si l'on excite deux centres NV simultanément elle vaut 0.5. On remarque que :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} g_N^2(0) = 1 \quad (3.6)$$

qui est simplement la distribution statistique d'une source incohérente.

3.1.2.3 Fonction d'autocorrélation d'un centre avec une source poissonienne

Supposons maintenant que le signal ($I(t) = i_1(t) + i_2(t)$) provient d'un centre unique (i_1), et d'un fond dont la statistique est poissonienne (i_2). La fonction d'autocorrélation au temps zéro s'écrit :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle i_1(t) i_1(t+\tau) + i_1(t) i_2(t+\tau) + i_2(t) i_1(t+\tau) + i_2(t) i_2(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2}$$

Or i_1 et i_2 ne sont pas corrélés, ni $i_2(t)$ et $i_2(t+\tau)$ (statistique poissonnienne). Puisque $\langle i_1(t)i_1(t+\tau) \rangle = 0$ pour $\tau = 0$, et que l'on suppose que le nombre de photons du fond est proportionnel au nombre de photons du centre unique $\langle i_2 \rangle = \alpha \langle i_1 \rangle$, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle i_1(t)i_2(t+\tau) \rangle &= \langle i_2(t)i_1(t+\tau) \rangle = \langle i_1(t) \rangle \langle i_2(t) \rangle \\ \langle i_2(t)i_2(t+\tau) \rangle &= \langle i_2(t) \rangle^2 \\ \Rightarrow g^{(2)}(0) &= \frac{(2\alpha + \alpha^2) \langle i_1(t) \rangle^2}{(1 + \alpha)^2 \langle i_1(t) \rangle^2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$= 1 - \frac{1}{(1 + \alpha)^2} \quad (3.8)$$

Ainsi, si par exemple le fond est égal à 0.4 fois le signal, on obtient $g^{(2)}(0) = 0.5$

3.1.2.4 Correction du fond

Pour conclure sur l'unicité du centre étudié, il faut soustraire la contribution du fond de la courbe expérimentale. Le fond est mesuré indépendamment pour chaque courbe de dégroupement en balayant l'échantillon autour du centre NV. L'image obtenue est ajustée avec une gaussienne et un fond continu pour obtenir le signal S provenant uniquement du centre NV, et le fond B supposé poissonnien. On suppose que le fond en dessous du centre NV est le même que celui enregistré sur le côté, et donc que le signal total observé est $S+B$.

La correction du fond dans le signal d'autocorrélation est déduite du raisonnement suivant. On mesure expérimentalement la fonction d'autocorrélation normalisée $C_N(\tau)$, que l'on peut décomposer en une contribution du signal et une du fond ainsi que les contributions croisées.

$$C_N(\tau) = \frac{\langle S(t)S(t+\tau) \rangle + \langle S(t)B(t+\tau) \rangle + \langle S(t+\tau)B(t) \rangle + \langle B(t)B(t+\tau) \rangle}{\langle S(t) + B(t) \rangle^2} \quad (3.9)$$

On introduit $\rho = S/(S+B)$. Puisque le signal et le fond sont décorrélés l'équation s'écrit :

$$C_N(\tau) = \frac{\langle S(t)S(t+\tau) \rangle}{\langle S(t) + B(t) \rangle^2} + 1 - \rho^2 \quad (3.10)$$

Or la contribution dans le signal d'autocorrélation provenant uniquement du centre NV, que l'on notera C_N^{corr} , vaut :

$$C_N^{corr} = \frac{\langle S(t)S(t+\tau) \rangle}{\langle S(t) \rangle^2} \quad (3.11)$$

$$= \frac{\langle S(t)S(t+\tau) \rangle \langle S(t) + B(t) \rangle^2}{\langle S(t) \rangle^2 \langle S(t) + B(t) \rangle^2} \quad (3.12)$$

$$= \frac{\langle S(t)S(t+\tau) \rangle}{\langle S(t) + B(t) \rangle^2} \times \frac{1}{\rho^2} \quad (3.13)$$

Ainsi la fonction d'autocorrélation d'un centre NV unique s'écrit, en fonction de la fonction d'autocorrélation normalisée expérimentale $C_N(\tau)$:

$$C_N^{corr}(\tau) = \frac{C_N(\tau) - (1 - \rho^2)}{\rho^2} \quad (3.14)$$

Sur l'axe de droite de la figure 3.4, on indique la valeur de $C_N^{corr}(\tau)$ corrigée de la contribution du fond. Après correction, la courbe descend jusqu'à zéro, ce qui est la signature indiscutable d'un centre NV unique.

3.2 Photodynamique d'un centre NV unique

Cette section est consacrée à l'étude de l'évolution de la fonction d'autocorrélation d'intensité en fonction de la puissance d'excitation. Cette étude nous a permis de remonter à certains paramètres photophysiques² d'un centre NV.

La courbe expérimentale 3.4 montre que la fonction d'autocorrélation prend des valeurs supérieures à 1. Cette caractéristique correspond au groupement de photons induit par l'existence d'un état métastable dans lequel le centre NV peut se piéger (voir fig. 2.3). Un tel état a déjà été observé pour le centre NV dans des travaux antérieurs [35, 36] ainsi que dans la référence [54]. Des études similaires dans les molécules uniques ont permis aussi de mettre en évidence un état métastable [55] et d'en déduire les taux de transfert vers cet état métastable.

Pour mieux comprendre le rôle de l'état métastable dans la dynamique du centre NV, nous avons effectué une étude approfondie des courbes d'autocorrélations en fonction de la puissance d'excitation[53]. D'après la section 1.2.2.2 la fonction d'autocorrélation d'intensité correspond à la probabilité de détecter un photon à l'instant $t + \tau$ sachant qu'un photon a été émis à l'instant t . La détection du premier photon est équivalente à préparer le système quantique dans son état fondamental (état $|1\rangle$). On remonte ainsi à l'évolution de l'état excité (état $|2\rangle$), puisque l'on mesure sa population à l'instant τ (voir section 1.2.2.2) :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\sigma_2(\tau)}{\sigma_2(\infty)} \quad (3.15)$$

Cette population dépend directement des coefficients k_{ij} qui régissent le taux de passage d'un niveau vers un autre. On peut en déduire la population de l'état métastable.

Sur la figure 3.5, nous avons reporté les courbes d'autocorrélation normalisées et corrigées du fond, en fonction de la puissance d'excitation. La puissance d'excitation varie sur deux ordres de grandeurs. On remarque qu'à $t = 0$ la fonction est toujours nulle. A forte puissance, on est limité par la résolution temporelle du système d'acquisition, et l'on ne résout pas complètement le creux du dégroupement. Les cercles noirs sont les valeurs expérimentales, les courbes en trait plein et en trait fin seront explicitées dans la suite du manuscrit.

3.2.1 Modélisation du centre NV

Pour interpréter le comportement de la fonction d'autocorrélation on modélise le centre NV par un système à deux niveaux sans cohérences (fig. 3.6(a)), en ajoutant un niveau métastable (fig. 3.6(b)). L'existence d'un tel niveau à 37 meV de l'état excité a été établie par d'autres études [37]. Le passage vers l'état piège montre une dépendance en fonction de la température [35, 36].

²Cette étude est publiée dans [53].

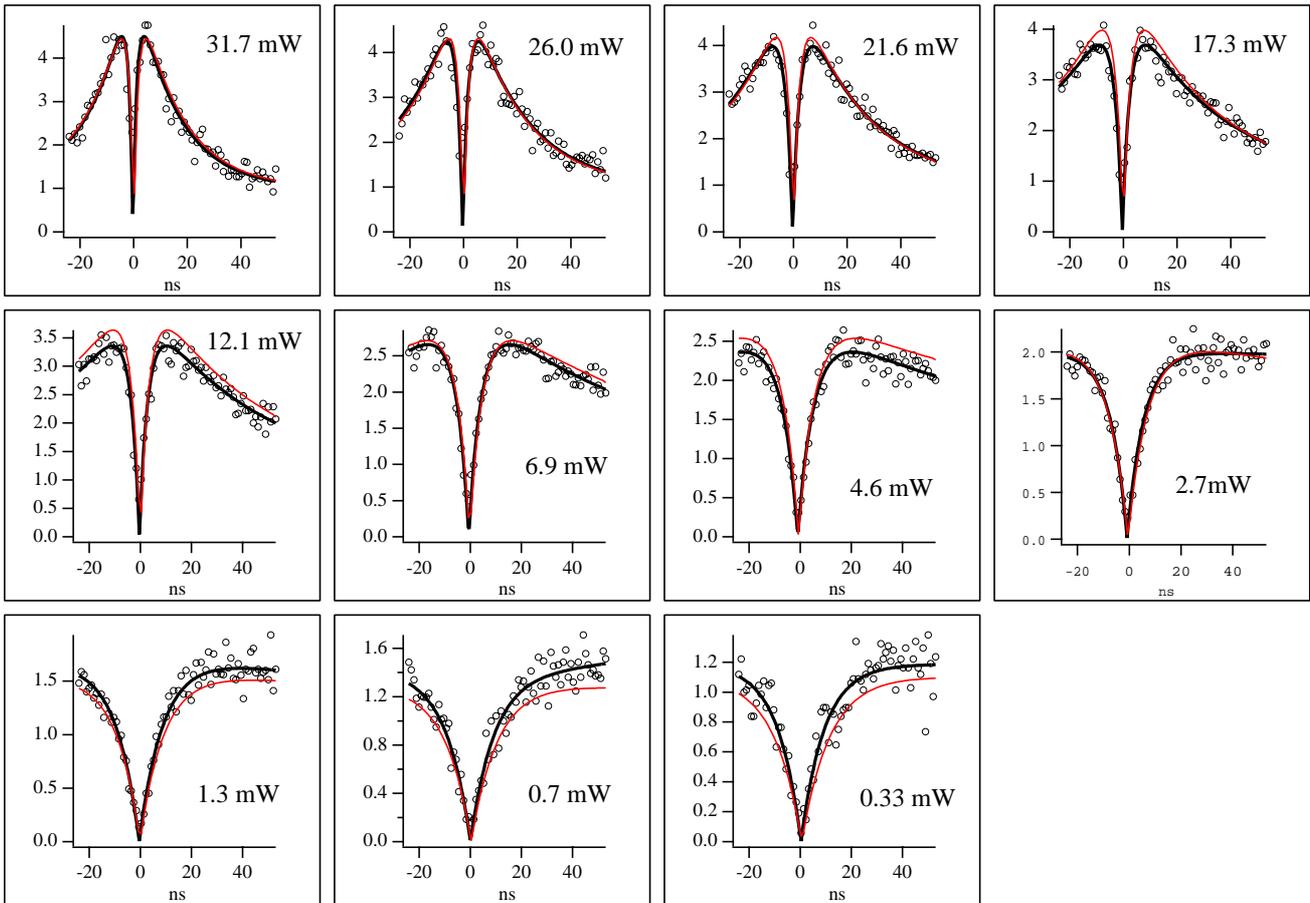


Figure 3.5: Courbes de dégroupement de photons en fonction de la puissance d'excitation. Les courbes en trait plein sont des ajustements individuels de chaque courbe par un modèle à trois niveaux, les courbes en trait fin le calcul théorique complet à partir de l'évolution des paramètres fournis par le modèle.

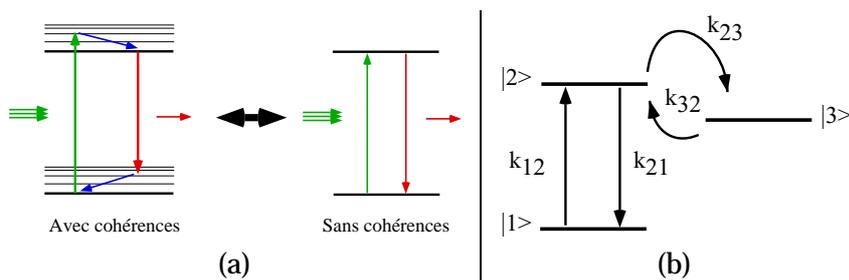


Figure 3.6: (a) Equivalence entre un système à quatre niveaux et un système à 2 niveaux sans cohérences. (b) Système à trois niveaux utilisé pour modéliser les courbes d'autocorrélations.

L'évolution des populations du système représenté sur la figure 3.6(b), est régie par le système d'équations différentielles 3.16 :

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{12} & k_{21} & 0 \\ k_{12} & -k_{21} - k_{23} & k_{32} \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

Le terme k_{31} est pris égal à zéro, car l'efficacité quantique du centre NV est proche de un. Le système ne peut se désexciter qu'en émettant un photon, et donc par une transition de l'état excité vers l'état fondamental. Pour résoudre ce système on considère les conditions suivantes : $\sigma_1 = 1$, $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$, ce qui correspond au fait qu'un photon vient d'être détecté, et que donc le système est dans son état fondamental (mesure de $g^{(2)}(\tau)$). La solution analytique du système d'équations différentielles 3.16 fournit une équation pour $g^{(2)}(\tau)$:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\sigma_2(\tau)}{\sigma_2(\infty)} = 1 - \frac{1 + g_e}{2} e^{-\frac{k_{tm} + k_{1m}}{2} \tau} - \frac{1 - g_e}{2} e^{-\frac{k_{tm} - k_{1m}}{2} \tau} \quad (3.17)$$

et la population stationnaire :

$$\sigma_2(\infty) = \sigma_{2\infty} = \frac{k_{12}k_{32}}{k_{12}k_{23} + k_{12}k_{32} + k_{21}k_{32}} \quad (3.18)$$

avec

$$k_{tm} = k_{12} + k_{21} + k_{23} + k_{32} \quad (3.19)$$

$$k_{1m}^2 = \left((k_{12} + k_{21} - k_{23} - k_{32})^2 + 4k_{21}k_{23} \right) \quad (3.20)$$

$$g_e = \frac{2k_{12}k_{23} + k_{32}(k_{12} + k_{21} - k_{23} - k_{32})}{k_{1m}k_{32}} \quad (3.21)$$

Les paramètres k_{tm} , k_{1m} , g_e sont obtenus en ajustant les courbes d'autocorrélation d'intensité pour chaque puissance d'excitation. Cet ajustement est reporté en trait plein sur la figure 3.5. Pour obtenir les paramètres photophysiques k_{12} , k_{21} , k_{23} et k_{32} en fonction des valeurs expérimentales k_{tm} , k_{1m} , g_e et $\sigma_2(\infty)$ il faut inverser le système d'équations (3.18, 3.19, 3.20, 3.21) . Cette inversion étant très fastidieuse, nous l'avons laissée aux soins de Mathematica :

$$k_{21} = \frac{(k_{tm}^2 - k_{1m}^2 - 2k_{tm}^2\sigma_{2\infty} - 2g_e k_{tm}k_{1m}\sigma_{2\infty} + k_{tm}^2\sigma_{2\infty}^2 + 2g_e k_{tm}k_{1m}\sigma_{2\infty}^2 + g_e^2 k_{1m}^2\sigma_{2\infty}^2)}{2(k_{tm}^2 - k_{1m}^2 - k_{tm}^2\sigma_{2\infty} - 2g_e k_{tm}k_{1m}\sigma_{2\infty} - g_e^2 k_{1m}^2\sigma_{2\infty}^2)} \times (k_{tm} + g_e k_{1m}) \quad (3.22)$$

$$k_{23} = \frac{(-1 + g_e^2) k_{1m}^2 (k_{tm}^2 - k_{1m}^2)}{2(k_{tm} + g_e k_{1m}) (-k_{tm}^2 + k_{1m}^2 + k_{tm}^2\sigma_{2\infty} + 2g_e k_{tm}k_{1m}\sigma_{2\infty} + g_e^2 k_{1m}^2\sigma_{2\infty}^2)} \quad (3.23)$$

$$k_{12} = \frac{(k_{tm} + g_e k_{1m}) \sigma_{2\infty}}{2} \quad (3.24)$$

$$k_{32} = \frac{k_{tm}^2 - k_{1m}^2}{2(k_{tm} + g_e k_{1m})} \quad (3.25)$$

Le paramètre $\sigma_{2\infty}$ est directement lié au taux de comptage relevé sur les PDA, par la formule :

$$N = \eta \times k_{21} \times \sigma_{2\infty} \quad (3.26)$$

Le taux de comptage du centre NV est mesuré indépendamment pour chaque puissance d'excitation, en effectuant un balayage autour du centre émetteur. Un ajustement par une gaussienne permet d'estimer le fond et le signal venant du centre NV. La courbe de saturation obtenue est représentée sur la figure 3.7.

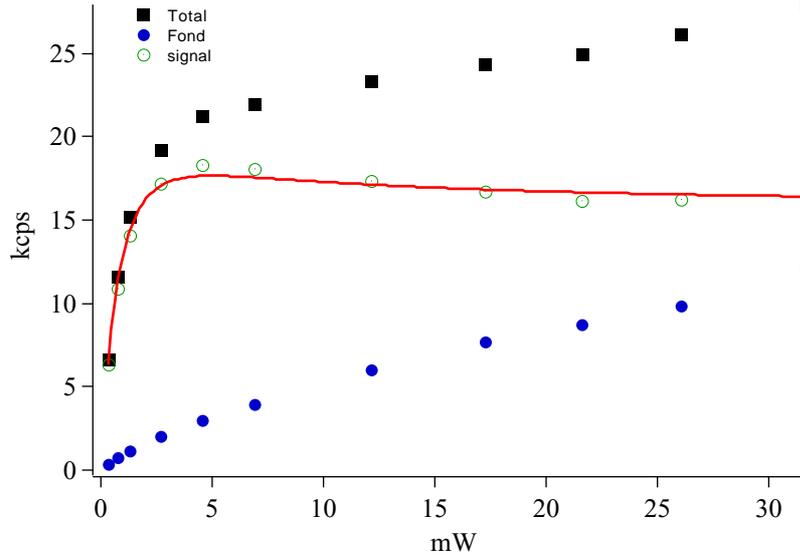


Figure 3.7: Courbe de saturation d'un centre NV unique. La courbe continue est un ajustement de l'équation 3.28 en tenant compte des valeurs calculées de k_{ij} . Les cercles bleus représentent la lumière de fond émise à côté du centre, et les carrés noirs, le signal au niveau du centre. Les points verts sont simplement la différence des deux courbes, c'est-à-dire le signal provenant d'un centre NV unique.

On note que l'équation 3.26 ajoute une inconnue dans le système d'équations, qui est l'efficacité de collection η . Les équations 3.22-3.25 ont alors une infinité de solutions. Pour résoudre le système, on injecte l'efficacité de collection déduite dans le paragraphe 2.3 ($\eta = 1.4 \times 10^{-3}$), et on en extrait les coefficients photophysiques k_{ij} en fonction de la puissance d'excitation. On observe que le paramètre k_{21} dépend linéairement avec la puissance d'excitation (fig. 3.8 (a)). Le coefficient directeur de k_{21} varie en fonction de (η) comme le représente la figure 3.8(b).

La dépendance de k_{21} en fonction de la puissance d'excitation n'est pas une solution physiquement acceptable. Notre système ne présente pas d'émission stimulée puisque la longueur d'onde d'excitation est 100 nm dans le bleu de la longueur d'onde d'émission (voir figure 3.6(a)). Le taux d'émission spontanée n'est régi que par la règle d'or de Fermi, qui dépend uniquement de la densité de modes électromagnétiques de l'environnement³. Ainsi pour compléter le système d'équations 3.22-3.25 et 3.26, nous introduisons une contrainte physique sur k_{21} :

$$\frac{dk_{21}}{dP} = 0 \quad (3.27)$$

³Une étude détaillée sera faite en section 3.6

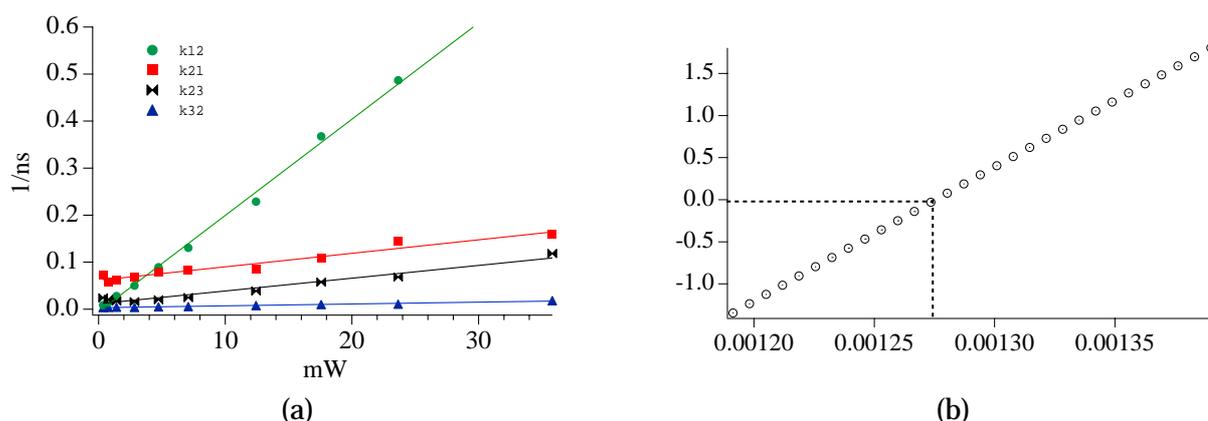


Figure 3.8: (a) Coefficients k_{ij} pour $\eta \approx 1.4 \times 10^{-3}$. (b) Pente du paramètre k_{21} en fonction de l'efficacité de collection.

Avec cette condition l'efficacité de collection n'est plus un paramètre libre, mais peut être déduite précisément des mesures effectuées. On obtient ainsi une efficacité de détection de $\eta = 1.27 \times 10^{-3}$ par photodiode. Cette valeur est très proche de l'efficacité de détection estimée au paragraphe 2.3.3.

A l'aide de l'équation 3.26, on déduit la population de l'état excité. A saturation (voir fig.3.7) la population stationnaire vaut $\sigma_{2\infty} = 0.17$. L'état métastable joue donc un rôle important dans la dynamique, puisqu'il est responsable d'une diminution d'un facteur 5.8 du taux de fluorescence. Pour un système à deux niveaux sans cohérence et sans niveau métastable, la population de l'état excité serait égale à 1⁴. Cette réduction du taux de fluorescence correspond à celle observé par Dräbenstedt *et. al.* [37], mais son origine n'avait pas été clairement interprétée.

3.2.2 Paramètres photophysiques

En utilisant les équations 3.22-3.25 et 3.26 ainsi que la condition 3.27, on peut calculer les coefficients k_{ij} en fonction de la puissance d'excitation sans aucune supposition supplémentaire. Les résultats sont reportés sur la figure 3.9.

Le coefficient k_{12} croit linéairement avec la puissance, ce qui est le résultat attendu, et k_{21} est une constante, puisque ceci correspond à la contrainte imposée. Par contre il faut remarquer que les coefficients k_{23} et k_{32} ne sont pas constants. Ils présentent une dépendance linéaire avec la puissance d'excitation. On remarque aussi que la pente du taux de pompage vers l'état piège (k_{23}) est plus importante que le repompage vers l'état excité.

A puissance nulle les courbes k_{23} et k_{32} tendent vers une valeur non nulle. Le tableau 3.1 reprend la moyenne de valeurs de k_{21} , k_{23}^0 et k_{32}^0 (valeur de k_{ij} a puissance nulle) obtenues sur plusieurs expériences. On remarque que la durée de vie mesurée est proche de celle donnée dans la littérature [32], soit 11.6 ns. On attribue la différence à la précision limitée de nos mesures obtenues en ajustant la formule multi-paramétrique 3.17.

La durée de vie de l'état métastable est d'approximativement $1/k_{32}^0 = 430$ ns sans excitation laser. Le temps moyen pour passer vers l'état métastable est de $1/k_{23}^0 = 185$ ns.

La pente des courbes n'est pas la même d'un centre à l'autre. Ceci n'est pas surprenant, car la pente est liée à la puissance incidente sur le centre NV. D'une expérience à l'autre, plusieurs causes

⁴Il faut pas oublier que la longueur d'onde d'excitation est différente de celle de l'émission, ainsi le système peut présenter une inversion de population comme c'est le cas dans les lasers.

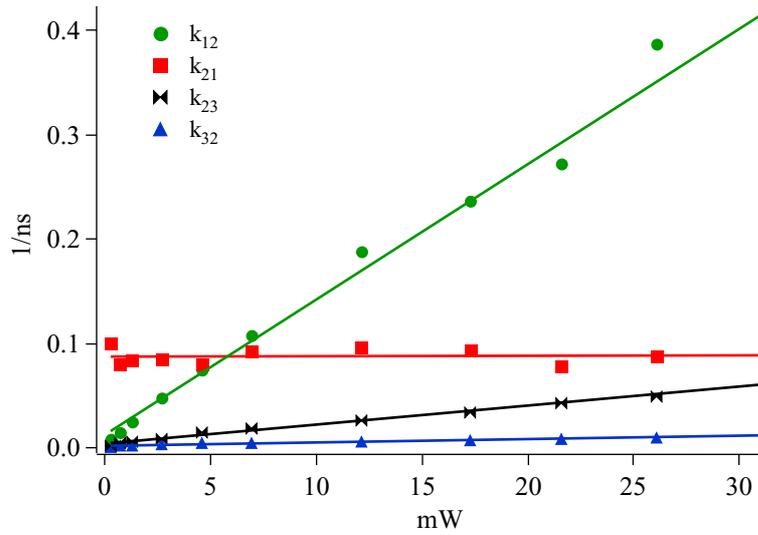


Figure 3.9: Evolution des paramètres photophysiques d'un centre NV unique en fonction de la puissance d'excitation.

k_{ij}	taux (ns^{-1})	durée (ns)
k_{21}	0.083 ± 0.002	≈ 12
k_{23}^0	0.0054 ± 0.0022	≈ 185
k_{32}^0	0.0023 ± 0.0006	≈ 430

Tableau 3.1: Valeurs des coefficients k_{ij} à puissance nulle

peuvent faire varier cette puissance effective :

- L'orientation du dipôle peut varier d'un centre à l'autre
- En fonction de la profondeur du centre NV dans l'échantillon de diamant, les aberrations sont plus ou moins importantes
- Il peut y avoir des zones d'absorption du faisceau d'excitation au-dessus d'un centre NV.

Sur le tableau 3.2 on indique le coefficient de la pente de k_{ij} par rapport au coefficient directeur de k_{12} . On ne choisit pas l'intensité de saturation comme référence car, comme on le verra plus tard, celle-ci ne correspond pas à la définition habituelle⁵.

Pente de k_{ij}	k_{ij}/k_{12}
k_{23}^p	0.103 ± 0.003
k_{32}^p	0.0167 ± 0.0001

Tableau 3.2: Pente de k_{23}^p et k_{32}^p par rapport à la pente de k_{12}

La dépendance en intensité de k_{23} est un ordre de grandeur plus importante que la dépendance de k_{32} . On peut conclure que le centre NV est pompé vers l'état métastable de façon efficace, mais que le laser à 532nm ne semble dépeupler que très légèrement l'état métastable.

⁵Habituellement on définit la puissance de saturation comme la puissance à laquelle le nombre de photons émis atteint la moitié de sa valeur maximale.

A l'aide des coefficients k_{ij} estimés pour chaque centre NV, on peut re-calculer la fonction d'autocorrélation théorique. Sur la figure 3.5 le résultat de ce calcul est indiqué en trait fin. On remarque une bonne concordance entre les courbes expérimentales et théoriques. Ceci permet de valider la méthode d'extraction des coefficients photophysiques (k_{ij}) d'un centre NV unique.

Pour terminer cette étude on a étudié la courbe de saturation du même centre que celui utilisé pour enregistrer les courbes d'autocorrélation (fig 3.5). Cette courbe présente une inflexion et décroît pour des fortes puissances d'excitation. La courbe rouge est un ajustement de l'équation 3.28. Les valeurs des k_{ij} sont celles déduites à la section 3.2.2.

$$N = N_0 \times \frac{I/I_s}{1 + I/I_s (1 + k_{23}/k_{32})} \quad (3.28)$$

Les seuls paramètres libres sont N_0 et $I_s = k_{21}/k_{12}$. La puissance de saturation obtenue est de 4.1 ± 0.4 mW, en accord avec l'intersection de la courbe k_{12} et k_{21} sur la figure 3.9. Le faisceau d'excitation ayant un diamètre de 570 nm, l'intensité de saturation est donc de 1.56 MW/cm². Il est difficile de comparer cette valeur avec celles données dans la littérature car les aberrations sont importantes, et tout le faisceau d'excitation n'est pas focalisé sur le centre NV. L'ajustement du signal de saturation reproduit bien la décroissance du nombre de photons émis par le centre NV unique à forte puissance à cause de l'état métastable.

3.2.3 Discussion pour le passage en régime impulsionnel

D'après ces résultats, nous pouvons estimer la dynamique d'un centre NV lorsqu'il sera excité par une source laser impulsionnelle.

On suppose que le passage vers l'état métastable (et le retour) est essentiellement régi par la valeur des coefficients k_{ij} pour une puissance d'excitation nulle. En effet la durée de l'excitation par le laser impulsionnel est très petite devant les temps caractéristiques du système ($\delta T \ll \Gamma^{-1} < k_{23}^{-1}$).

Le rapport $k_{23}/k_{21} \approx 15$ implique que le centre NV a une chance sur 16 de se retrouver dans l'état métastable par impulsion. Par contre une fois piégé il y restera pendant environ $1/k_{32} = 430$ ns. Pour un taux de répétition de 10 MHz, soit une impulsion tous les 100 ns, le centre NV y restera pendant 4 impulsions. Ainsi le centre NV sera dans l'état métastable en moyenne une impulsion lumineuse d'excitation sur 5. La source de photons uniques aura une efficacité de production maximale ⁶ de $\eta_{prod} = 0.8$ en supposant que la collection est parfaite. Ce résultat est à comparer avec le temps de piégeage et le rapport de branchement de l'état métastable d'une molécule (quelque μ s) et des nanocristaux de CdSe (quelques minutes, jusqu'à quelques heures).

3.2.4 Conclusion

Dans cette partie, on a isolé avec succès un centre NV unique et mis en évidence les propriétés quantiques de la lumière émise. Une étude approfondie de la fonction d'autocorrélation en fonction de la puissance d'excitation permet de remonter aux paramètres photophysiques d'un centre NV unique. Cette étude a mis en évidence l'existence d'un état métastable qui est responsable d'une perte de fluorescence d'un facteur 5.8. L'originalité de la méthode utilisée consiste à n'imposer aucun paramètre, mais seulement des conditions physiques. Nous avons par ce moyen déduit de façon fiable l'efficacité de détection de notre montage expérimental.

⁶Nombre de photons émis / taux de répétition

Les résultats obtenus devront être améliorés en vue d'une source de photons uniques pour la cryptographie quantique. En effet le taux de collection reste faible (0.12%), et le fond est important. Si l'on se place à 4 mW (émission max., mais fond min.) il correspond à 10% du signal collecté.

3.3 Autres voies

Le diamant massif offre plusieurs avantages pour débiter les expériences car il est facile à manipuler, et il est commode de pouvoir comparer les résultats obtenus aux nombreuses études déjà publiées.

Cependant il présente des désavantages pour la réalisation d'une source de photons uniques efficace. Le premier obstacle est commun à tous les matériaux possédant un indice de réfraction élevé comme par exemple les matériaux semiconducteurs. A cause de la réflexion totale interne, seulement un faible nombre de rayons optiques traversent la surface⁷. De plus l'ouverture de collection effective de l'objectif de microscope se retrouve réduite dans le rapport des indices entre l'air et le diamant (voir dispositif expérimental chapitre 3). A cela s'ajoute le coefficient de réflexion qui pour une incidence normale est de 17%.

Le second désavantage est plus spécifique au diamant. La multitude de centres colorés⁸ à l'intérieur de notre fenêtre d'observation donnera une contribution non négligeable au signal collecté. Or la lumière qui ne provient pas d'un centre NV aura probablement une statistique poissonnienne, et donc brouillera le signal de dégrouement.

Finalement, le diamant massif ne se prête pas à l'insertion des centres NV dans une micro-cavité. Pour observer une exaltation de la fluorescence, grâce au couplage avec la cavité, il faut placer le centre émetteur approximativement à $\lambda/4$ de chaque miroir. Ceci est incompatible avec l'épaisseur des échantillons de diamant massifs, qui est typiquement de $100\mu m$.

Pour éliminer ces problèmes nous avons cherché à isoler des centres NV dans des grains de diamant de très petite taille. Les avantages potentiels sont les suivants :

- Si la taille des nanocristaux utilisés est beaucoup plus petite que la longueur d'onde d'émission (diamètre typique $\approx 50nm$), les lois de la réfraction ne s'appliquent plus. Ainsi la lumière émise par un centre NV unique s'échappera dans l'air d'indice de réfraction $n = 1$. La collection sera ainsi bien plus efficace.
- Le volume de diamant irradié par le laser est beaucoup plus petit, et la probabilité d'avoir d'autres centres émetteurs est ainsi réduite. On collectera donc moins de lumière parasite.
- Cette échantillon pourra être plus facilement introduit dans une microcavité pour exalter l'émission spontanée.

Nous avons ainsi étudié des échantillons de diamant créés par croissance CVD, en collaboration avec le Laboratoire d'Ingénierie de Matériaux et des Hautes Pressions (LIMHP) de Villetaneuse. Nous avons essayé plusieurs méthodes de croissance d'échantillons, en dosant le taux de centres NV. Contrairement à nos attentes, nous n'avons pas réussi à créer la bonne concentration à l'intérieur d'un nano-diamant. Il y avait soit trop de centres NV, soit au contraire aucun centre visible. Après environ une année d'étude nous avons abandonné cette voie de recherche.

En parallèle, nous avons aussi étudié les centres NV dans les nanocristaux de diamant. Cette voie de recherche a donné de très bons résultats, qui ont été utilisés pour mettre en place notre source de photons uniques. Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter la préparation des échantillons, puis la mise en évidence d'un centre NV uniques dans un nanocristal de diamant.

⁷Les détails sont présentés dans la partie 2.4

⁸Environ 80 centres sont répertoriés entre 637 nm et 730 nm [34]

Partie B : Centres NV dans les nanocristaux de diamant

3.4 Préparation des nanocristaux

Les échantillons de nanocristaux de diamant ont été réalisés en collaboration avec Thierry Gacoin du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique. Dans cette partie, j'exposerai la méthode mise au point pour préparer les échantillons. Nous avons procédé par essai et erreur en essayant plusieurs échantillons et en ajustant les paramètres en fonction des résultats obtenus. Les deux paramètres importants sont : la densité des nanocristaux fluorescent dans une zone de balayage, et le nombre de centres NV par grain.

3.4.0.1 La poudre de nanocristaux

L'échantillon de départ est de la poudre de diamant synthétique Ib "Micron+MDA" fournit par de-Beers, dont la taille est garantie entre 0 et $0.5 \mu\text{m}$. Cette poudre est largement utilisée dans l'industrie du verre pour le polissage des surfaces. Afin de créer les centres NV, nous procédons (comme pour le diamant massif) à une irradiation électronique puis un recuit pendant $2h$ à 850°C . L'énergie des électrons est de 1.5 MeV , et la dose d'irradiation de $3 \times 10^{17} e^- \text{cm}^{-2}$. On estime que le nombre de centre NV ainsi créés est de ≈ 1 pour un nanocristal d'un diamètre de 30 nm [35].

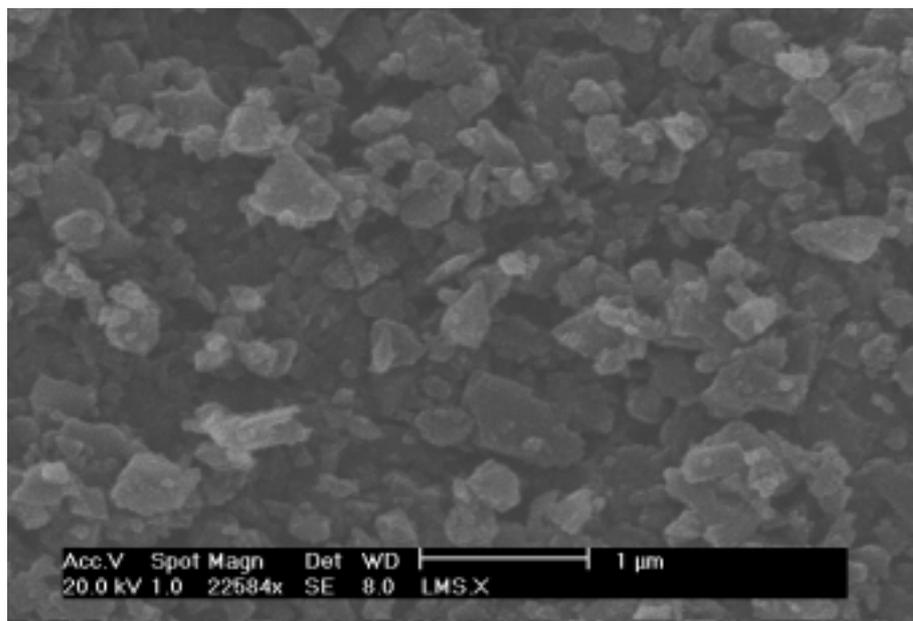


Figure 3.10: Image de la poudre de nanocristaux avec un microscope électronique à balayage.

Les figures 3.10 et 3.11 représentent une image des nanocristaux sous microscope électronique à balayage. Les nanocristaux sont très dispersés en taille. Sur l'agrandissement (fig. 3.11) on observe quelques nanocristaux de diamètre inférieur à 100 nm .

Sur les images on remarque que les nanocristaux forment des agrégats. Les plus petits cristaux sont "collés" sur les cristaux de grande taille. Deux phénomènes sont essentiellement responsables de l'agglomération des cristaux de diamant. Le premier est la force de Van der Waals, commune à

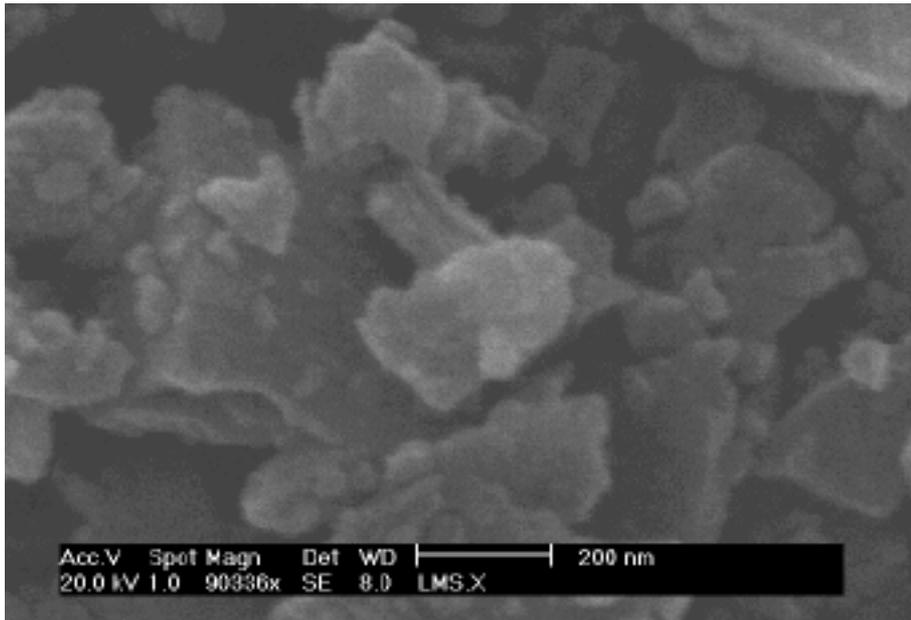


Figure 3.11: Image de la poudre de nanocristaux avec un microscope électronique à balayage. Agrandissement de la figure 3.10

tous les cristaux indépendamment de leur nature. Cette force attractive maintient les objets de petite taille l'un contre l'autre pour former un agrégat.

Parallèlement à la force de Van der Waals, l'agrégat peut être maintenu par des liaisons chimiques. En effet, l'existence d'une couche de graphite sur la surface des nanocristaux a pour conséquence d'agglomérer les cristaux. Des études sur les nanotubes de carbone avaient mis en évidence ce phénomène [56].

3.4.0.2 Dissociation des nanocristaux

La poudre de diamant est plongée dans un bain de HNO_3 concentré à 100°C pendant 1h30. Ainsi la couche de graphite est retirée de la surface des nanocristaux [56]. La poudre est récupérée par centrifugation, puis elle est nettoyée avec de l'eau désionisée.

A ce stade de la préparation on obtient environ 100 mg de poudre nettoyée du graphite résiduel, ainsi que d'autres molécules qui ont pu s'y agréger. Bien que l'on ait nettoyé les nanocristaux du graphite, des agglomérats peuvent toujours se former grâce à l'attraction de Van der Waals. Pour éviter ce phénomène, la poudre est alors dispersée dans 20 ml d'isopropanol contenant 1% en masse de Poly-Vinyl-Pyrrolidone (PVP). On a choisi ce polymère, à cause de ses bonnes propriétés de mouillage de surface. Ainsi on est assuré d'avoir une bonne interaction avec les nanocristaux. La solution est ensuite plongée dans un ultrasonificateur pour dissocier les agrégats. Dès la séparation, le polymère recouvre la surface et empêche la formation de nouveaux agglomérats. Après sonification on obtient des grains isolés en suspension, de diverses tailles, et quelques agglomérats résiduels. La sonification n'est bien sûr pas capable de casser un cristal de diamant.

Remarque : Les nanocristaux étant en contact avec le polymère il est important que ce dernier ne présente pas de fluorescence dans la fenêtre spectrale d'observation. Des mesures sur un substrat de silice montrent que la fluorescence d'une couche de 30 nm de polymère est indiscernable de celle du substrat.

3.4.0.3 Sélection en taille des nanocristaux

L'étape suivante de la préparation des nanocristaux consiste à trier en taille la solution obtenue précédemment. Pour cela la solution de nanocristaux est placée dans un tube de centrifugation et centrifugée pendant quelques dizaines de minutes. Le surnageant est ensuite prélevé et séparé du culot de centrifugation. La taille des grains ainsi prélevés est mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DDL). La méthode consiste à mesurer la fluctuation d'intensité, produit par les nanoparticules qui traversent la zone d'observation. Par l'autocorrélation d'intensité on remonte au temps caractéristique de passage, qui est directement lié à la taille de la particule donnée par l'équation de diffusion de Stokes. Le mouvement brownien des petites particules est en effet plus rapide que celui des grosses particules. Cette méthode permet de mesurer des tailles de nanocristaux jusqu'à 3 nm de diamètre.

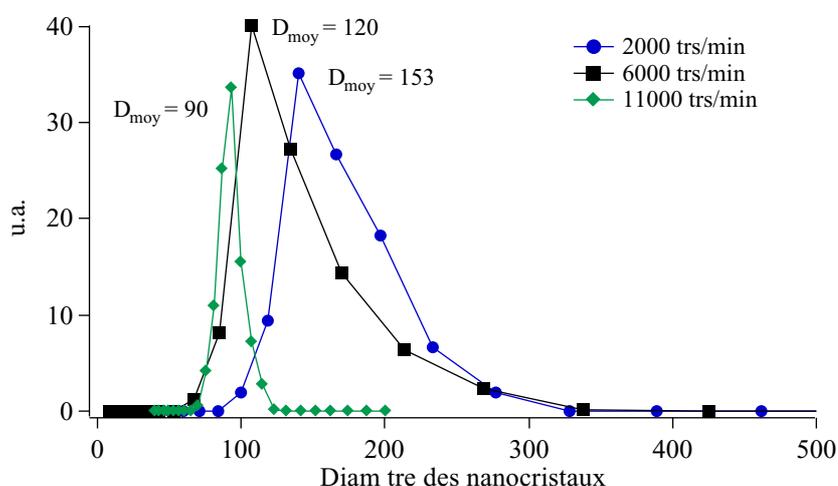


Figure 3.12: Distribution en taille des nanocristaux en fonction de la vitesse de rotation, après 15' de centrifugation.

La figure 3.12 représente la distribution en taille des nanocristaux en fonction de la vitesse de centrifugation. Conformément à notre attente, plus la centrifugation se fait à grande vitesse, moins il reste de gros nanocristaux. Par contre pour des vitesses supérieures à 11000 tours/min, on observe une absence totale du signal de DDL. On peut expliquer ce fait, en supposant qu'il n'y a pas, ou peu, de grains de taille inférieure à 50 nm. Nous avons choisi de travailler avec les échantillons centrifugés à 11000 tours/min, car leur diamètre est compatible avec notre condition $d \ll \lambda/n = 700/2.4 = 300$ nm. De plus ils ont une faible dispersion en taille.

3.4.0.4 Dépôt

Finalement, une goutte contenant les nanocristaux dispersés et triés en taille est déposée sur le substrat de notre choix. Le dépôt se fait à la tournette à une vitesse de 2000 tours/min. La goutte est étalée sur tout le substrat grâce à la force centrifuge. Après la rotation, les nanocristaux sont en suspension dans un film de quelques micromètres d'épaisseur. Après évaporation du solvant, il ne reste sur le substrat que les nanocristaux et un film de polymère d'une épaisseur d'environ 30 nm qui les entoure. Tous les grains sont sur le même plan. L'épaisseur du film de polymère est évaluée avec un microscope à force atomique (AFM) pour un échantillon sans nanocristaux, en mesurant la profondeur d'une rainure créée avec une pointe.

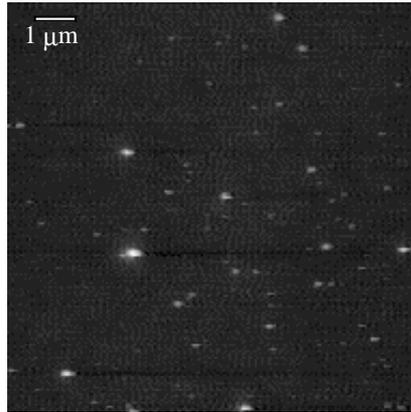


Figure 3.13: Image AFM d'un dépôt centrifugé à 11000 tours/min. La région observée a une taille de $10 \times 10 \mu\text{m}$

La figure 3.13 représente une image à l'AFM d'un échantillon de nanocristaux déposé sur un substrat de silice. Le nombre de nanocristaux visibles sur la figure semble élevé, mais expérimentalement (Chapitre 3) tous les grains ne fluorescent pas. Sur la figure 3.14 nous avons reporté le nombre de centres fluorescents en fonction du temps de centrifugation. La concentration idéale étant approximativement de 5 centres par $100 \mu\text{m}^2$, nous choisissons un temps de centrifugation entre 20 et 30 minutes.

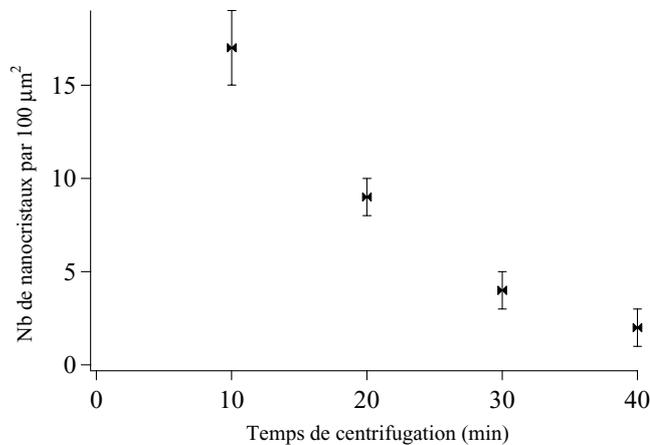


Figure 3.14: Nombre de nanocristaux fluorescents dans une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ en fonction du temps de centrifugation

Les nanocristaux sont déposés soit sur un substrat de silice (chap. 3), soit sur des miroirs diélectriques (section. 5.3.1). On utilise des lames de silice au lieu de lamelles de verre à cause de leur faible fluorescence. Avec notre microscope confocal, nous avons mesuré qu'une lamelle de verre à un taux de fluorescence approximativement de 7000 photons par seconde sous excitation continue, avec une puissance du laser de 8 mW pour une taille de spot au niveau du foyer de l'objectif d'environ 500 nm de diamètre ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Le taux de comptage pour une lamelle de silice est approximativement 10 fois moindre. Ces lames ont une épaisseur de 0.17 mm, puisque l'objectif à immersion est corrigé pour cette épaisseur de lamelle de microscope (voir section 2.3).

3.5 Etude d'un centre NV dans un nanocrystal de diamant

L'utilisation de nanocristaux de diamant présente plusieurs avantages. Premièrement, leur taille est inférieure à la longueur d'onde d'excitation et d'émission. L'optique géométrique n'est plus valable, et les effets de réfraction ne sont plus pris en compte. Ainsi, on peut éliminer l'effet des aberrations optiques⁹, et améliorer l'efficacité de collection géométrique. Cette dernière passe de $\eta_{coll}^{massif} = 0.08$ à $\eta_{coll}^{nano} = 0.3$. Les nanocristaux de diamant sont aussi plus propices à être utilisés dans des microcavités ou bien simplement sur des miroirs diélectriques (voir section 5.3.1) et on peut les manipuler beaucoup plus facilement que le diamant massif. Enfin, on s'attend à une diminution importante du bruit de fond, puisque le volume de matière excité, pour un nanocrystal de 50nm de diamètre est 4 ordres de grandeurs plus faible que le volume excité dans le diamant massif.

Dans la suite de la section, nous allons présenter les résultats obtenus pour un centre NV dans un nanocrystal de diamant¹⁰. Les nanocristaux sont déposés sur une lamelle de silice d'épaisseur 0.17 mm comme le représente la figure 3.15. L'objectif de microscope est corrigé des aberrations si l'échantillon se trouve en dessous d'une lamelle de microscope.

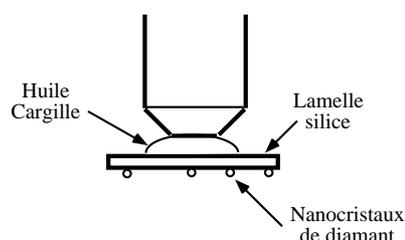


Figure 3.15: Montage expérimental pour l'observation de nanocristaux de diamant.

3.5.1 Mise en évidence d'un centre NV unique

La recherche d'un centre NV unique dans un nanocrystal de diamant diffère peu de celle dans le diamant massif. Après avoir identifié le plan focal sur lequel sont déposés les nano-cristaux, on balaye l'échantillon à la recherche de points lumineux. La courbe d'autocorrélation nous permet de connaître le nombre de centres NV dans un nanocrystal. En moyenne, on en observe 8 centres par nanocrystal. Trouver un nanocrystal avec un seul centre NV est fastidieux, et demande de la patience.

Sur la figure 3.16 (courbe de droite) on a représenté la fonction d'autocorrélation d'un centre NV unique. Le signal de dégroupement montre bien que l'on a isolé un seul centre NV dans le nanocrystal de diamant.

Dans le cas des nanocristaux de diamant, la correction du fond n'est pas aussi directe que pour le diamant massif. En effet le fond observé inclut deux contributions, provenant d'une part du substrat de silice, et d'autre part du nanocrystal lui-même. Nous pouvons procéder à la soustraction de la contribution du substrat comme cela a été présenté dans la section 3.1.2.4. Mais l'autre contribution n'est pas distincte spatialement de la fluorescence du centre NV, et donc ne peut pas être mesurée directement. La courbe $g^{(2)}(\tau)$ de la figure 3.16 représente les courbes d'autocorrélation corrigées du fond mesurable. Pour le nanocrystal de diamant, même après correction, la fonction d'autocorrélation ne s'annule pas.

⁹ $\eta_{abb} = 0.2$ dans le diamant massif

¹⁰Cette étude est publiée dans [57]

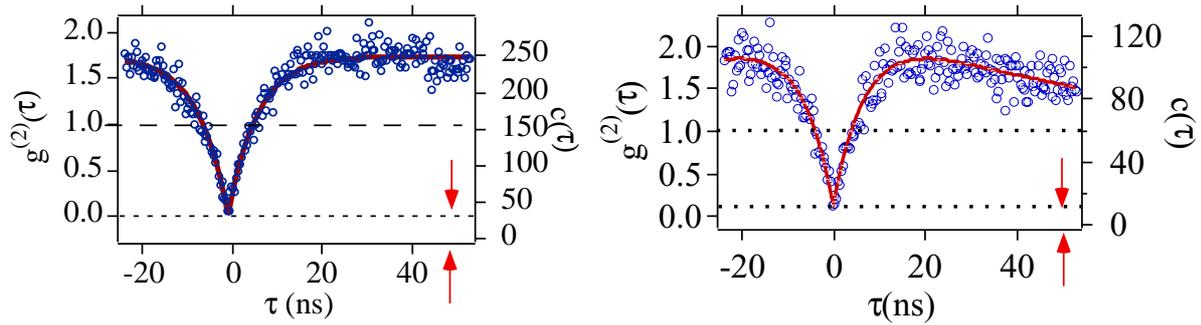


Figure 3.16: Courbe d'autocorrélation pour un centre NV dans le diamant massif (gauche) et dans un nanocristal de diamant (droite). L'axe de droite présente la fonction d'autocorrélation brute, l'axe de gauche la fonction normalisée et corrigée du fond (enregistré à côté du cristal).

Mais dans le cadre de la mise en place d'une source de photons uniques, la valeur de la fonction d'autocorrélation corrigée du fond n'est pas la quantité intéressante. En effet, il n'est pas possible dans une expérience de cryptographie quantique de discriminer entre un photon du fond et un photon provenant du centre NV. La quantité importante devient alors simplement le facteur $C_N(0)$ "non corrigé", qui représente la valeur de la fonction d'autocorrélation à $\tau = 0$ après normalisation.

Dans les deux cas, nous avons mesuré le facteur $C_N(0)$. On obtient $C_N^{massif}(0) = 0.26$ pour le diamant massif et $C_N^{nano}(0) = 0.18$ pour les nanocristaux de diamant. Il y a une nette amélioration entre le centre NV dans le diamant massif, et le centre NV dans le nanocristal de diamant. On peut extraire $\rho = S/(S + B)$ et donc le rapport signal à bruit par le biais de la formule 3.14 puisque $C_N^{corr}(0) = 0$. Le rapport S/B est donné par la formule $S/B = \rho/(1 - \rho)$. Il vaut 6 dans le cas du diamant massif et 10 pour les nanocristaux de diamant. Remarquons que la valeur de $C_N(0)$ mesurée sous excitation continue est une borne supérieure, à cause de la gigue temporelle des photodiodes à avalanches, puisqu'on ne résoud pas complètement le pic à $\tau = 0$.

Lors du passage en excitation impulsionnelle, la probabilité d'avoir deux photons dans une impulsion sera donnée par $p_2 = C_N(0)p_1^2/2$. Une discussion plus détaillée sera faite dans le chapitre 5. En utilisant les centres NV dans les nanocristaux de diamant, le nombre d'impulsions contenant deux photons sera réduit d'un facteur 5.5, contre seulement 3.8 pour le diamant massif.

3.5.2 Efficacité de collection

Une des motivations pour passer du diamant massif aux nanocristaux de diamant, est le gain en efficacité de collection. La taille sub-longueur d'onde du cristal doit contribuer à ce que l'effet géométrique de la réfraction ne gêne plus la collection des photons émis. Or les courbes de saturation expérimentales (figure 3.17) semblent indiquer que l'on collecte moins de photons par seconde dans le cas des centres NV dans les nanocristaux de diamant.

Le nombre de photons collectés par seconde et par photodiode est à saturation ($P \approx 2.5\text{mW}$ dans les deux cas) $N^{Massif} = 33000$ contre seulement $N^{Nano} = 22000$. Mais le nombre de photons collectés dépend de la durée de vie et de l'efficacité de collection. En effet (voir paragraphe suivant) la durée de vie d'un centre NV dans le diamant massif est de $\Gamma^{massif} = 11.6\text{ns}$, mais pour un centre NV dans un nanocristal de diamant elle vaut $\Gamma^{nano} \approx 25\text{ns}$. Il faut donc comparer le nombre de photons collectés par rapport à la durée de vie de l'émetteur. On obtient alors $3.7 \cdot 10^{-4}$ (photons/durée de vie) pour le diamant massif, et $5.5 \cdot 10^{-4}$ (photons/durée de vie) pour le nanocristal de diamant, soit une augmentation d'un facteur de 1.5. Dans cette comparaison, nous n'avons pas tenu compte de la

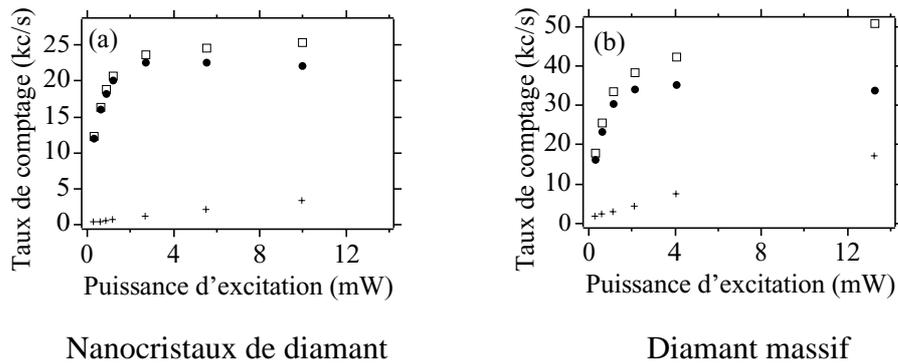


Figure 3.17: Courbe de saturation pour le centre NV dans le diamant massif et les nanocristaux de diamant. Le trou de filtrage a un diamètre de $100\mu\text{m}$. Les croix représentent le fond mesuré à côté du centre NV, les carrés le signal observé au niveau du centre NV, les cercles sont la soustraction de ces deux valeurs et représentent le nombre de photon émis par un centre NV.

population de l'état excité, en prenant en compte l'état métastable (voir section 3.2). En fait, l'étude photophysique des nanocristaux de diamant n'est pas aussi simple que celle du diamant massif, car la contribution du fond ne peut pas être totalement soustraite. Néanmoins les mesures effectuées montrent que la population de l'état excité est approximativement la même que pour le diamant massif.

3.5.2.1 Discussion sur l'efficacité de collection

Le point sur l'efficacité de collection : Pour les expériences avec les nanocristaux, nous avons remplacé l'objectif Nacet, par un objectif Zeiss de même ouverture numérique. Nous avons aussi changé la taille du trou de filtrage de 50nm à 100nm. Pour le diamant massif on remarque une augmentation du nombre de photons collectés : on passe de 18000 photons par seconde dans la courbe 3.7 à 35000 sur la courbe 3.17. Ainsi en tenant compte du fait que la population de l'état excité pour un centre NV dans le diamant massif est de $\sigma = 0.17$, on obtient que notre nouvelle efficacité de collection est $\eta^{massif} = 0.0024$ et donc $\eta^{nano} = 0.0036$ par photodiode.

L'augmentation de l'efficacité de collection n'est pas aussi importante que celle prévue théoriquement. On avait alors fait l'hypothèse que les aberrations causées par l'interface diamant/air disparaîtraient complètement. Mais expérimentalement nous avons introduit une autre interface entre deux indices différents. En effet (voir fig 3.15), on traverse une lamelle de silice ($n_{sil} = 1.46$) avant d'arriver sur les centres NV. Or l'objectif de microscope est corrigé pour une lamelle de verre ($n_{verre} = 1.51$). et cette différence d'indice entre les deux matériaux à un rôle non négligeable pour des grandes ouvertures numériques.

Nous avons aussi mis en évidence que l'objectif à immersion utilisé initialement présentait des aberrations excessives, peut-être dues à une dégradation de ses performances au cours du temps (cet objectif faisait partie du "fond historique" de l'Institut d'Optique). Ces problèmes ont été identifiés tardivement, et les mesures d'efficacité de collection n'ont pas toutes été reprises. Néanmoins, mis à part les valeurs absolues des taux de comptage, toutes nos conclusions sur les centres NV restent valables.

Précisons enfin que, dans la version finale de l'expérience (section 5.3), nous avons placé les nanocristaux contenant les centres NV sur un miroir diélectrique, et nous avons utilisé un objectif

métallographique neuf. Nous avons alors observé une augmentation du nombre de photons collectés à saturation d'un facteur proche de 10.

3.6 Effet de l'indice sur la durée de vie

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, les durées de vie mesurées pour un centre NV dans un nanocristal de diamant et dans le diamant massif ne concordent pas. Un calcul rapide montre que le rapport des durées de vie est approximativement égal au rapport des indices entre le diamant et l'air. Dans ce paragraphe, nous allons donner une interprétation de cet effet.

L'émission spontanée est un phénomène fondamental de tous les systèmes quantiques en équilibre avec leur environnement [58]. L'émission spontanée est souvent introduite dans les cours de mécanique quantique comme un terme d'amortissement dans les équations qui régissent l'évolution des populations des niveaux atomiques. Mais il ne faut pas en conclure que le taux d'émission spontanée est une propriété intrinsèque de l'atome étudié. En effet, dans une étude quantique du champ électromagnétique, ce taux dépend en fait du couplage du dipole étudié avec les modes vides du champ électromagnétique [23]. En 1946, Purcell [59] montra que le taux d'émission spontanée peut être modifié en changeant l'environnement de l'émetteur. Les premières expériences ont été réalisées par Drexhage en 1970. Il a mis en évidence une modification du taux de fluorescence de l'europlum devant un miroir métallique [60, 61]. Deux autres expériences ont montré l'inhibition [62] et l'exaltation [63] de l'émission spontanée d'atomes couplés à des microcavités. Dernièrement l'effet Purcell a aussi été mis en évidence dans des expériences avec des boîtes quantiques dans des microrésonateurs [64, 65] et des microcavités semiconductrices [66].

3.6.1 Durée de vie

Une étude précise des paramètres photophysiques d'un centre NV dans un nanocristal de diamant s'est révélée difficile, car les valeurs des k_{ij} déduites en fonction de la puissance présentent une grande dispersion, surtout à forte puissance. En particulier, les ajustements linéaires obtenus pour le diamant massif ne sont plus vérifiés, peut-être à cause d'une correction du fond incomplète.

Néanmoins, on observe que la courbe $g^{(2)}(\tau)$ est beaucoup plus large à faible puissance pour les nanocristaux que pour le diamant massif. Ceci indique que la durée de vie est probablement modifiée. Pour mesurer la durée de vie, on fait l'hypothèse que pour des faibles puissances d'excitation ($I < I_{sat}$) et des temps courts, on peut ignorer l'état métastable. Ainsi on se retrouve avec un simple système à deux niveaux et la fonction d'autocorrélation s'écrit :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-(r+\Gamma)\tau} \quad (3.29)$$

où r est le taux de pompage, et Γ^{-1} la durée de vie. En traçant $(r + \Gamma)$, et en extrapolant à $r = 0$, on obtient la durée de vie d'un centre NV. Sur la figure 3.18 on reporte la valeur de $(r + \Gamma)$ en fonction de r pour un centre NV dans le diamant massif (carrés blancs), et dans un nanocristal (cercles noirs).

Pour le centre NV dans le diamant massif, on obtient une durée de vie de $11.6ns$, en accord avec d'autres travaux [32]. Par contre pour le centre NV dans le nanocristal, la valeur est de $25 \pm 4ns$, mesurée de manière reproductible sur une dizaine de centres NV.

Remarquons que les expériences en excitation impulsionnelle, détaillées au paragraphe 5.2.2.1, confirment le changement de durée de vie. La méthode de mesure est plus précise dans ce cas, et la valeur obtenue est $23.4 \pm 0.5 ns$. La dispersion des mesures en excitation continue est plus importante que sous excitation impulsionnelle, ce qui peut être attribué à la méthode employée. En effet, dans

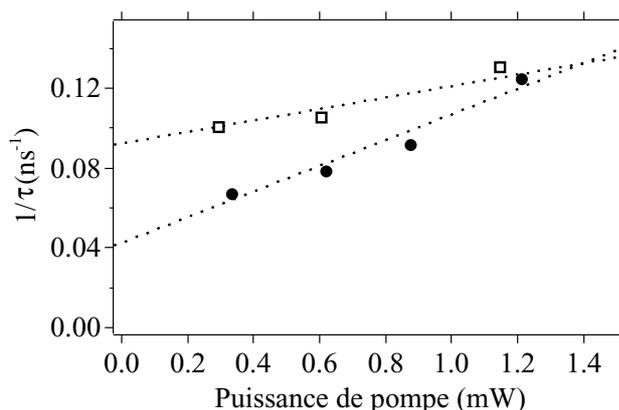


Figure 3.18: Valeur expérimentale de $k_{12} + k_{21}$ en fonction de la puissance d'excitation. Les carrés blancs représentent un centre NV dans le diamant massif, les cercles noirs un centre NV dans un nanocristal.

le premier cas, on extrapole la courbe $r + \Gamma$ à partir d'un ajustement de quelques points, ces points étant eux-mêmes un ajustement d'une courbe expérimentale. La deuxième méthode consiste tout simplement à mesurer le temps de décroissance de la population, et donne directement la valeur de la durée de vie.

3.6.2 Taux d'émission spontanée et Règle d'or de Fermi

On considère un système quantique à deux niveaux ($|g\rangle, |e\rangle$) d'énergie ($\Delta E = E_e - E_g$), et un continuum d'états α d'énergie E . Le couplage entre les deux états est décrit par le couplage dipôle-vide. La règle d'or de Fermi décrit, dans le cas perturbatif, le taux d'émission spontanée, c'est-à-dire, le taux de désexcitation de l'état $|e\rangle$ vers l'état $|g\rangle$, accompagné de l'émission d'un photon, qui vaut :

$$\Gamma_n = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\epsilon} \int d\Omega | \langle e, 0 | d \cdot E^+ | g, 1 \rangle |^2 \rho(\omega) \quad (3.30)$$

où d est l'opérateur dipole, E^+ la partie de fréquence positive de l'opérateur champ électromagnétique, et où l'on somme sur la polarisation ϵ et la direction Ω du photon émis. Pour un émetteur dans un milieu d'indice n , $\rho(\omega)$, la densité de modes électromagnétiques du vide par unité d'énergie pour une fréquence angulaire ω , vaut :

$$\rho(\omega) = \frac{n^3 \omega^2}{\pi^2 \hbar c^3} V = n^3 \rho_v(\omega) \quad (3.31)$$

où V représente le volume de quantification du champ électromagnétique. De plus, en notant ϵ_0 la permittivité du vide, et ϵ_r la permittivité relative du milieu, le module carré du champ électrique dans un milieu d'indice n s'écrit :

$$E_n^2 = \frac{\hbar \omega}{2\epsilon_0 \epsilon_r V} = \frac{E_v^2}{n^2} \quad (3.32)$$

En insérant les équations 3.31 et 3.32 dans 3.30 on obtient le taux d'émission spontanée d'un dipôle dans un milieu d'indice n en fonction de son taux d'émission spontanée dans le vide.

$$\Gamma_n = n \cdot \Gamma_0 \quad (3.33)$$

Ainsi un dipôle dans un milieu d'indice n , émet n fois plus de photons par seconde que le même dipôle dans le vide.

3.6.3 Correction du champ local

Dans la dérivation de la formule 3.33, nous avons implicitement supposé que le champ électrique est complètement décrit en quantifiant les équations de Maxwell macroscopiques, c'est-à-dire que l'état du champ dans le milieu diélectrique ne prend pas en compte les effets microscopiques sur le champ entourant le dipôle. Pourtant il est bien connu qu'un dipôle dans un milieu diélectrique polarise le milieu environnant [67]. Pour tenir compte de ces effets, il faut introduire des corrections de champ local. L'équation 3.33 devient alors :

$$\Gamma_n = n \cdot \xi \cdot \Gamma_0 \quad (3.34)$$

où ξ est la correction du champ local, dépendant du modèle choisi.

Pour calculer le champ local, il faut choisir le type de cavité qui entoure le dipôle, ce qui est un problème délicat.

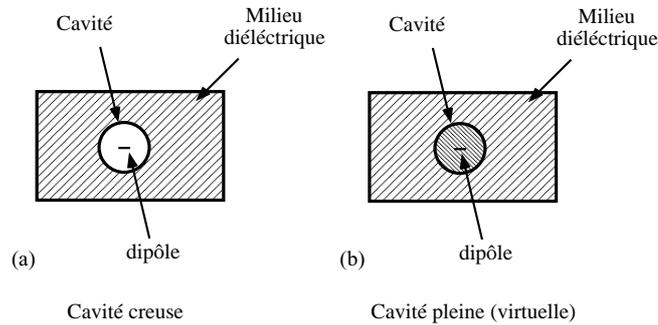


Figure 3.19: *Différentes modélisations de l'effet du champ local.*

Si on suppose que l'émetteur est réellement à l'intérieur d'une cavité sphérique creuse (fig. 3.19a), la formule du champ local est donnée par [68] :

$$\xi = \left(\frac{3n^2}{2n^2 + 1} \right)^2 \quad (3.35)$$

On peut aussi choisir une cavité pleine (ou cavité virtuelle) (fig.3.19b), qui décrit une cavité remplie avec un milieu ayant la même polarisation moyenne que le diélectrique entourant la cavité. Par contre le dipôle à l'intérieur de la cavité ne contribue pas au champ local. Dans ce cas, le champ local est décrit par [69, 70, 71]

$$\xi = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (3.36)$$

Plusieurs expériences ont été réalisées pour déterminer lequel de ces deux modèles décrit le mieux l'effet du champ local [72, 73, 74, 75, 76, 77]. Dans ces expériences, le dipôle étudié est une molécule ou un ion d'erbium, mais la réalisation expérimentale est difficile. Il faut en effet choisir astucieusement le milieu d'indice n dans lequel l'expérience aura lieu, pour contrôler au mieux les effets chimiques et mécanique sur le système étudié. Il faut aussi noter que le milieu environnant peut créer des voies de desexcitation non-radiatives, qui ont pour effet de diminuer la durée de vie de l'émetteur.

3.6.4 Changement de durée de vie pour les centres NV

Comment s'applique alors la théorie décrite ci-dessus dans notre contexte ? D'après la figure 3.18 on voit clairement un changement de durée de vie (extrapolation à $r = 0$) entre un centre NV dans un nanocristal de diamant (Γ_{nc}) et un centre NV dans le diamant massif (Γ_m). On obtient $\Gamma_{nc}^{-1} = 25 \pm 4$ ns et $\Gamma_m^{-1} = 11.6 \pm 1$ ns de durée de vie respectivement. Le rapport des taux d'émission spontanée est égal à $\Gamma_m/\Gamma_{nc} = 2.1$.

D'après la figure 3.15 on remarque que les nanocristaux de diamant d'indice n_d ne sont pas complètement dans le vide : ils sont posés sur une lamelle de silice d'indice n_s . Pour évaluer approximativement l'effet de cette lamelle sur l'émission spontanée, on découpe l'espace en deux demi-sphères. On considère alors que le centre NV émet dans le vide ($n = 1$) dans la partie inférieure, et donc que $\Gamma_{nc} = \Gamma_m/n_d$, et qu'il émet dans la silice ($n = n_s$) dans la moitié supérieure, avec $\Gamma_{nc} = n_s\Gamma_m/n_d$. Le taux d'émission du centre NV dans le nanocristal de diamant, en tenant compte du dispositif expérimental est donc donné par

$$\Gamma_{nc}^{th} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Gamma_m}{n_d} + \frac{\Gamma_m n_s}{n_d} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + n_s}{n_d} \right) \Gamma_m \quad (3.37)$$

On obtient ainsi une durée de vie théorique du centre NV dans un nanocristal de diamant de $\Gamma_{nc}^{-1} = 22.7$ ns. Notre résultat expérimental concorde bien avec cette valeur théorique. A titre de comparaison, on peut calculer la durée de vie théorique donnée par les formules 3.35 et 3.36 dans le cas d'un champ local. Le tableau 3.3 résume les différentes valeurs.

Remarquons que la formule obtenue est uniquement valable lorsque le diamètre du nanocristal est petit devant la longueur d'onde d'émission à l'intérieur du cristal (soit $700/2.4 = 300$ nm). Cette condition est toujours vérifiée dans nos expériences.

Massif	Expérimental	Sans correction	Cavité Creuse	Cavité Pleine
11.6 ns	25 ± 4 ns (CW); 23.4 ± 0.5 ns (Imp)	22.7 ns	53 ns	185 ns

Tableau 3.3: *Durée de vie en fonction du modèle théorique*

Discussion La théorie sans effet de champ local semble donc être la seule en bon accord avec nos expériences. Pour interpréter ce résultat, remarquons que le centre NV n'existe que dans la maille cristalline de diamant, et que son entourage fait partie intégrante de son existence. Or son voisinage, qui s'étend sur quelques mailles cristallines (soit quelques nanomètres), est le même dans le diamant massif ou dans un nanocristal de diamant (fig. 3.20). Ceci implique que le champ local ressenti par un centre NV dans le diamant massif et dans les nanocristaux de diamant est identique. Une vérification (grossière) de cette hypothèse peut se faire en comparant les spectres d'émission d'un centre NV dans le diamant massif et dans un nanocristal, qui sont bien identiques à la résolution de notre système (soit 3 nm).

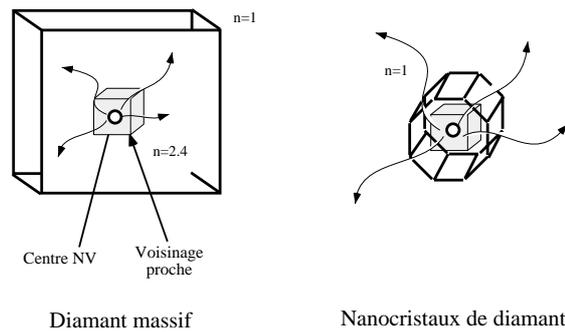


Figure 3.20: Représentation d'un centre NV dans le diamant massif et dans un nanocristal de diamant. Le voisinage du centre NV est une partie indissociable du centre.

On peut remarquer que les points expérimentaux d'un centre à l'autre sont dispersés. Ceci peut être attribué à divers effets. Ainsi, nous avons supposé que le centre NV voit 50% d'air et 50% de matériau d'indice 1.5, mais cette proportion peut en fait varier de manière significative, à cause du recouvrement variable du nanocristal par le polymère. De plus, les variations d'orientation du dipôle par rapport à l'interface air/silice [78, 79, 80] entraînent aussi une dispersion des valeurs observées. Enfin, il est possible que certains centres NV soient à l'intérieur de nanocristaux de plus grand diamètre, et qu'on ne puisse pas complètement négliger les effets de cavité.

Dans cette étude, nous avons donc mis en évidence le changement de la durée de vie en fonction de l'indice de réfraction environnant, lorsque le nanocristal de diamant est déposé sur une lame de verre. Pour confirmer ce résultat, on pourrait déposer les nanocristaux de diamant sur d'autres substrats ayant des indices différents, par exemple un substrat de TiO_2 (indice $n_{\text{TiO}_2} = 2.75$). Si notre hypothèse est vérifiée, alors on devrait observer une durée de vie de ≈ 15 ns. Cette voie n'a pas été explorée plus en détail dans le cadre de ce travail.

Si l'on admet que nos résultats sont en bon accord avec la formule 3.33, sans correction supplémentaire de champ local, notre expérience se distingue d'autres réalisations [72, 73, 74, 75, 76, 77] pour lesquelles le champ local est un paramètre important. Notre expérience met ainsi en évidence un effet d'électro-dynamique "sans cavité", très simple mais quantitativement très significatif, dans lequel la durée de vie est modifiée d'un facteur supérieur à 2.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons isolé optiquement, puis étudié un centre NV unique dans le diamant massif ainsi que dans des nanocristaux de diamant. L'unicité du centre NV est déduite de la fonction d'autocorrélation d'intensité. L'étude approfondie de cette fonction (en fonction de la puissance d'excitation) a mis en évidence l'existence d'un état métastable responsable d'une diminution du taux de fluorescence. Néanmoins le passage sur ce niveau ne gêne pas la réalisation d'une source impulsionnelle efficace, puisque le temps de piègeage reste faible.

La méthode originale pour déduire les paramètres photophysiques k_{ij} permet aussi de remonter à l'efficacité de collection du montage sans aucune hypothèse supplémentaire.

Les centres NV dans le diamant massif ne nous ont pas donné entière satisfaction dans le but de mettre en place une source de photons uniques. Nous nous sommes alors tournés vers les centres NV dans des nanocristaux de diamant. Nous avons observé une diminution du signal de fond, et une augmentation de l'efficacité de collection. Cette étude a mis en évidence un effet d'électrodynamique

quantique simple : la durée de vie d'un émetteur unique n'est pas la même dans le diamant massif ou dans un nanocristal de diamant. En fait, si l'on admet que la correction du champ local est la même dans le diamant massif et dans les nanocristaux, notre système est insensible au champ local, à la différence de toutes les expériences réalisées auparavant. Notre expérience ne mesure donc que l'effet dû à l'indice de réfraction du milieu diélectrique, ce qui (à notre connaissance) n'avait jamais été observé.

Avant de passer en excitation impulsionnelle pour réaliser une source de photons uniques pour la cryptographie quantique, nous allons décrire brièvement deux études complémentaires réalisées dans le but d'améliorer l'efficacité d'émission du centre NV.

