

Expériences complémentaires

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent ont confirmé l'intérêt des centres NV pour réaliser une source de photons uniques. Mais divers problèmes subsistent : tout d'abord, le spectre d'émission du centre est très large, ce qui complique la réalisation d'un modulateur de polarisation efficace. De plus, un spectre plus étroit pourrait faciliter le couplage du centre NV avec une microcavité, ce qui permettrait en principe de récolter plus de photons. Pour réduire la largeur du spectre, nous avons envisagé de refroidir le centre NV. Par ailleurs, l'excitation à 532 nm peut transférer le centre dans un état métastable. Pour éviter cet effet, on peut envisager d'exciter le centre à une autre longueur d'onde (par exemple à résonance), ou bien avec deux longueurs d'ondes différentes pour créer un effet de "repompage".

Bien que finalement ces expériences n'aient pas donné de résultats satisfaisants, elles apportent des informations supplémentaires sur la spectroscopie du centre NV, et sont donc décrites dans ce chapitre. Dans une première partie nous décrirons les expériences effectuées à froid, puis les expériences sous excitation à résonance.

4.1 Expériences à basse température

La largeur spectrale d'un centre NV est due au couplage avec les phonons lors de la désexcitation radiative. Comme le montre la figure 4.1 [36], pour émettre un photon, le centre NV se désexcite depuis l'état vibronique fondamental de l'état excité, vers un état vibronique excité de l'état fondamental.

En diminuant la température, les répliques de phonons devraient s'atténuer et la raie à zéro phonon (ZPL, ou zero phonon line) devrait être favorisée. Si on parvient à concentrer toute (ou une grande partie) de l'émission dans la ZPL, on peut envisager d'obtenir un couplage efficace avec une cavité.

Les expériences se sont déroulées dans le laboratoire de V. Sandoghdar à l'Université de Constance. J'ai travaillé en collaboration avec O. Benson et T. Aichele qui est le doctorant sur cette expérience.

4.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est très similaire à celui décrit dans la section 2.3. Le laser d'excitation est un laser Coherent modèle Verdi pouvant délivrer une puissance de 5W. Comme pour toute expérience à froid, on ne peut pas utiliser un objectif de grande ouverture numérique à cause de la grande distance de travail entre l'objectif et l'échantillon. On a utilisé un objectif Zeiss ayant une ouverture $NA = 0.5$ et un grandissement $\times 40$. Le trou de filtrage a un diamètre de $100\mu\text{m}$. Le montage ne

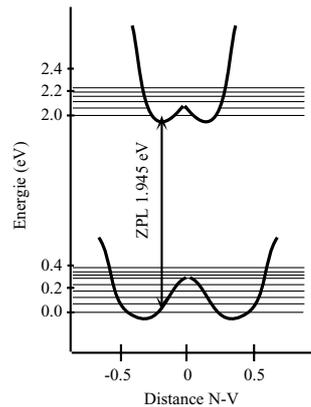


Figure 4.1: Niveaux électroniques et vibroniques d'un centre NV. Il a été observé que l'atome d'azote et la lacune changent de place dans la maille cristalline par effet tunnel[36]. Ceci correspond aux deux minima qui apparaissent sur la figure.

dispose pas de dichroïque, mais seulement d'une lame séparatrice $R = 0.8$, $T = 0.2$ (le faisceau d'excitation est transmis par la lame). Le balayage en XY est assuré par deux platines de translation, et le balayage fin par une cale piézo-électrique. La course totale de la cale est de $2\mu\text{m}$ sur chaque axe. L'objectif n'est pas monté sur une piézo-électrique.

Malheureusement le dispositif expérimental n'était pas encore au point, et il n'y avait pas de balayage contrôlé par ordinateur. Pour obtenir plus facilement un signal, on a choisi de travailler avec le diamant massif irradié à une dose de $10^{14} \text{ e}^-/\text{cm}^2$. Cet échantillon est trop irradié pour pouvoir résoudre un centre NV unique, mais suffisamment peu irradié pour que la lumière de fluorescence de la ZPL ne soit pas absorbée par les centres NV hors du plan d'observation.

4.1.1.1 Cryostat

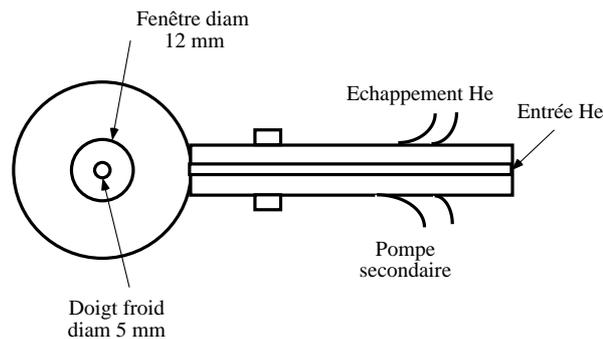


Figure 4.2: Diagramme schématique du cryostat

Nous avons utilisé un cryostat de la compagnie Cryovac. Il peut fonctionner avec de l'azote liquide ou de l'hélium liquide. L'échantillon repose sur un "doigt froid". Le contact thermique est fait par le biais d'une graisse à vide. L'isolement entre le doigt et l'environnement est assuré par un vide secondaire de $4 * 10^{-6} \text{ mbar}$. La température est réglée en ajustant le flux d'hélium dans le cryostat. La sortie He du cryostat est reliée à un système de récupération en légère sous-pression. En réglant le débit de la bouteille d'hélium, on peut régler la température souhaitée. Le réglage fin est réalisé par une résistance chauffante.

Nous disposons d'un spectromètre Spectra 500i Pro composé d'un réseau et d'une caméra CCD refroidie par de l'azote liquide. La résolution spectrale est de $0.12nm$.

4.1.2 Spectres des centres NV

Sur la figure 4.3 nous avons représenté l'évolution du spectre d'émission d'un centre NV en fonction de la température. La puissance d'excitation est de 28 mW à l'entrée de l'objectif.

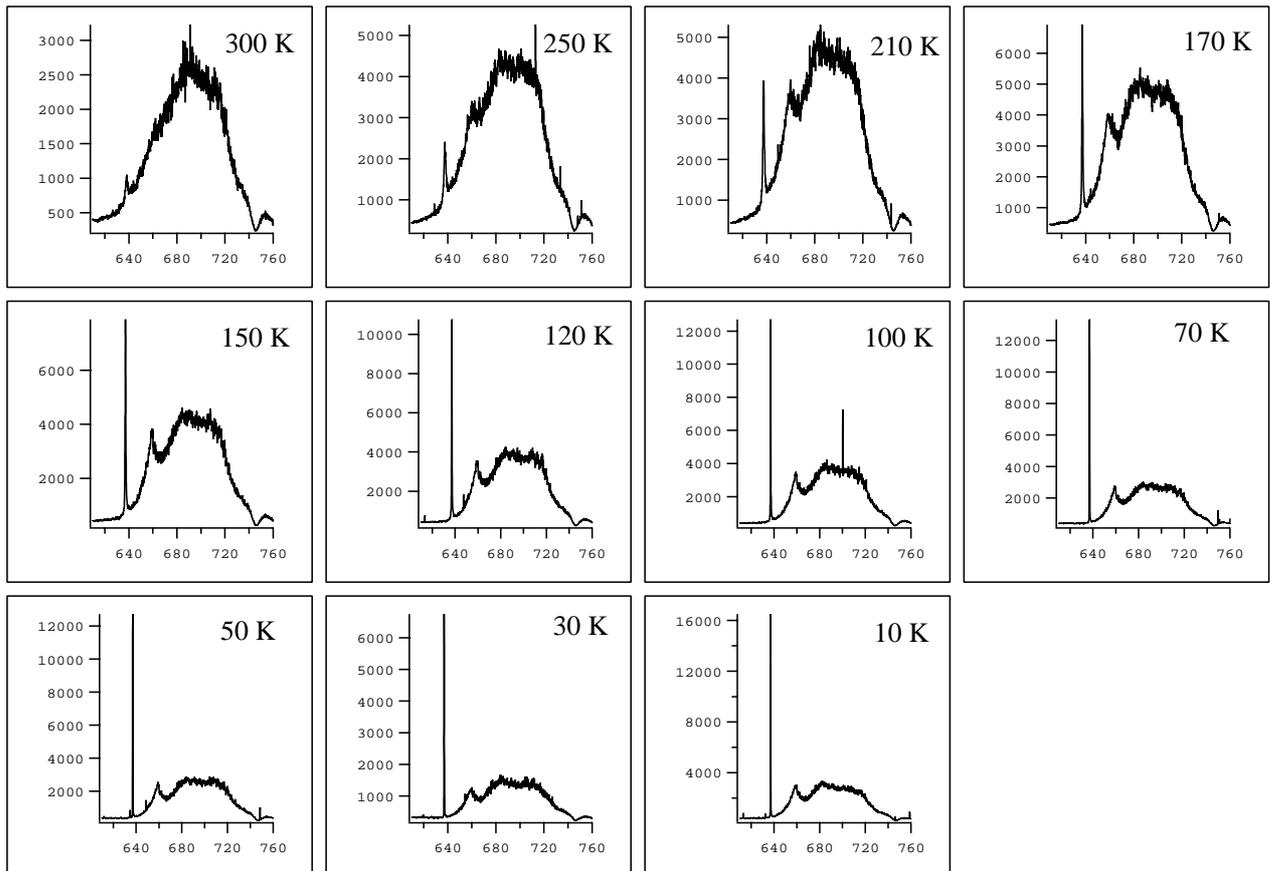


Figure 4.3: Evolution du spectre d'un centre NV en fonction de la température. Les unités de l'axe vertical sont arbitraires, et varient d'une courbe à l'autre.

La première courbe est enregistrée à température ambiante et la dernière à 10 K. On remarque qu'au fur et à mesure que la température baisse, la ZPL devient de plus en plus prononcée. On observe trois répliques de phonon. Pour extraire les informations qui nous intéressent, nous avons ajusté chaque graphique avec 4 gaussiennes, comme le montre la figure 4.4. Une gaussienne correspond à la ZPL, et les trois autres aux répliques de phonons.

4.1.3 Evolution de la ZPL, facteur de Debye

On s'intéresse à l'évolution de la ZPL en fonction de la température. On veut en particulier connaître le taux de fluorescence émis dans la ZPL à basse température, ainsi que sa largeur. Idéalement, on voudrait obtenir un taux d'émission dans la ZPL supérieur 50% à une température accessible avec un élément Peltier, soit $\approx -40^{\circ}C$.

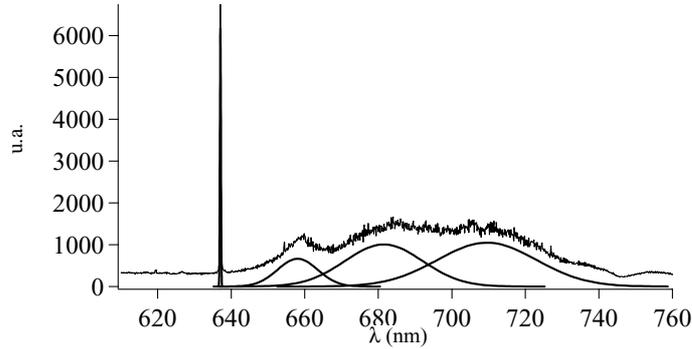


Figure 4.4: Ajustement d'un spectre de centre NV à 30K par une raie à zero phonon et 3 répliques de phonons.

La figure 4.5 représente la largeur de la ZPL en fonction de la température du cristal de diamant. On remarque une réduction de la largeur jusqu'à un minimum de 0.3 nm.

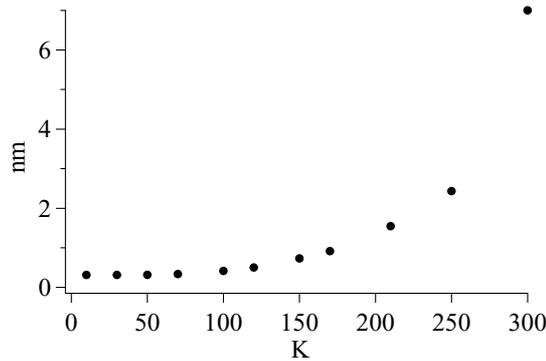


Figure 4.5: Largeur de la ZPL en fonction de la température

La réduction de la largeur de la ZPL est certes un résultat encourageant, mais le paramètre important est en fait le facteur de Debye-Waller, défini par :

$$\alpha_{DW} = \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{Phonons}} \quad (4.1)$$

où I_{ZPL} et $I_{Phonons}$ sont les intensités lumineuses émises dans la ZPL et dans les répliques de phonons respectivement. Sur la figure 4.6 nous avons tracé le facteur α_{DW} en fonction de la température.

Le facteur de Debye-Waller vaudrait au mieux $\alpha_{DW} = 0.03$ pour une température de 10K. Ceci implique que seulement 3% des photons émis proviennent d'une transition dans la ZPL, ce qui correspond à une augmentation d'un facteur 3 par rapport aux taux d'émission à température ambiante.

Introduisons le facteur de Huang-Rhys (S) qui décrit le déplacement de l'état excité par rapport à l'état fondamental, comme le montre la figure 4.1. Plus ce facteur est grand, plus le déplacement est important et donc plus le couplage avec les phonons sera important. On peut alors écrire la

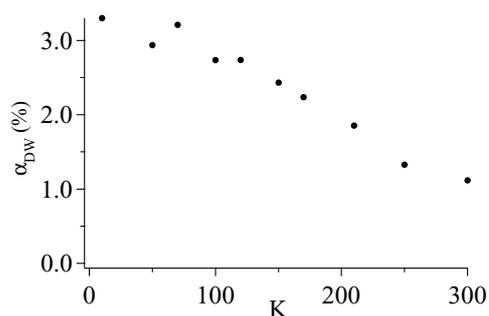


Figure 4.6: Facteur de Debye-Waller (en pourcentage) en fonction de la température

probabilité (P_{n0}) d'émission de l'état vibrationnel $n = 0$ de l'état excité, vers le niveau vibrationnel n de l'état fondamental à basse température [81]:

$$P_{n0} = \frac{S^n e^{-S}}{n!} \quad (4.2)$$

D'après nos expériences nous avons $P_{00} = \alpha_{DW} = 0.03$ et $P_{10} = .1$ ce qui implique que $S \approx 3.4$. Cette valeur est proche de la valeur donnée dans la littérature $S = 3.65$ [34, 81].

Remarque : La faible valeur observée du facteur α_{DW} peut avoir une autre cause. Si la densité de centre NV est trop importante, alors la lumière émise dans la ZPL peut être ré-absorbée très efficacement par un autre centre, puisque le photon est en résonance avec la transition du centre NV. Néanmoins, dans notre cas, on estime la densité de centres à 10^{20} centres/cm³ ce qui reste encore faible. De plus si la lumière émise était ré-absorbée, alors le nombre total de photons collectés devrait baisser puisque nous ne collectons que la lumière provenant du plan focal objet de l'objectif. Nous n'avons pas observé de diminution du nombre de photons collecté.

4.1.4 Conclusion

Les mesures à froid que nous avons effectuées n'ont pas donné de résultats allant dans le sens souhaité. Certes la largeur de la ZPL diminue jusqu'à une largeur de 0.3 nm à basse température, mais le taux de fluorescence dans la ZPL reste faible : seulement 3% des photons y sont émis. Bien que la ZPL forme un pic bien isolé à basse température, l'essentiel de la lumière est émise dans le "piédestal" dû aux résidus de répliques de phonons.

4.2 Excitation à 637 nm

L'étude photophysique (chapitre 3) d'un centre NV unique sous excitation continue a mis en évidence l'existence d'un état métastable capable de piéger le centre NV. D'après le modèle théorique que nous avons utilisé, le taux de fluorescence émis par le centre NV est réduit d'un facteur 5.8. Notre étude permet de montrer que même sous excitation impulsionnelle, on observera une réduction de l'efficacité de production de photons uniques à cause de ce même état métastable. Nous avons estimé que l'on perdra environ un facteur 1.5 à 2.

Dans la modélisation du système à trois niveaux (section 3.2.1), on ne fait aucune supposition sur la nature du niveau métastable. Par contre l'étude photophysique montre que le pompage vers l'état

métastable dépend de l'intensité d'excitation. On peut conclure que le passage vers l'état piège ainsi que le dépompage, pourrait s'effectuer via un quatrième niveau relais.

On peut alors envisager d'exciter le centre NV à résonance (637 nm), pour éviter le peuplement de l'état métastable. En effet si le niveau relais se trouve suffisamment éloigné en énergie, alors la probabilité de pomper le niveau métastable devrait être nulle. De plus, dans le cas où les résultats seraient probants, il deviendrait très facile de faire une source compacte de photons uniques, puisqu'il existe des diodes laser à 637 nm, que l'on peut faire fonctionner en régime continu ou impulsif.

4.2.1 Modifications au montage expérimental

L'excitation à 637 nm est obtenue grâce à une diode laser. On a travaillé avec deux types de diodes : une Sanyo (DL-4038-26) et une Hitachi (HL6233MG) délivrant des puissances de 20 mW et 30 mW respectivement. Ceci est largement suffisant pour notre expérience. En effet, à résonance, la puissance de saturation devrait être plus faible qu'à 532 nm. La longueur d'onde de la diode laser est ajustée en contrôlant sa température. Pour isoler la lumière d'excitation de la lumière de fluorescence, on place un filtre passe-haut (50% à 645 nm) avant le trou du microscope confocal.

L'émission d'une diode laser ne se fait pas sur une seule longueur d'onde. Il y a toujours un piédestal qui s'étale sur quelques nanomètres. Même si l'intensité du piédestal est très faible, elle est suffisamment importante pour être détectée et éblouir les photodiodes à avalanche. On effectue donc un filtrage spectral de la diode laser avec un réseau et un trou de filtrage spatial (voir figure 4.7).

Nous avons remplacé la lame dichroïque utilisée dans la section 2.3 par une lame métallique 50/50 puisque la lame dichroïque ne réfléchit pas le laser à 637 nm. Le désavantage est que nous ne collectons plus que la moitié des photons émis par le centre NV.

Finalement, pour des raisons techniques¹ nous avons remplacé le laser d'excitation vert à 532 nm par un laser Ar⁺ à 514 nm. Ceci n'a aucune influence sur le centre NV, mais augmente légèrement le bruit de fond. La polarisation des deux faisceaux d'excitation est identique, linéaire.

4.2.1.1 Mélange des deux faisceaux laser

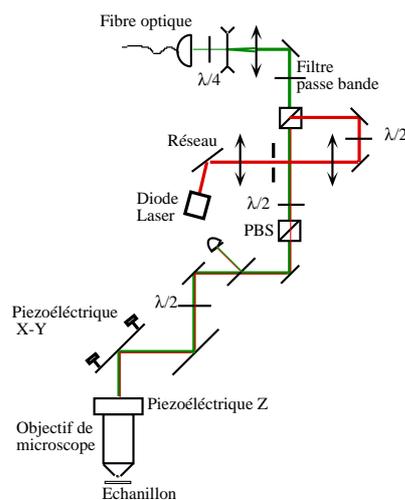


Figure 4.7: Montage expérimental pour l'excitation avec deux lasers.

¹Le laser Yag à 532 nm est tombé en panne

Le mélange des deux faisceaux doit être fait de façon précise. L'alignement est assez facile à obtenir, mais les divergences doivent aussi être exactement les mêmes, sinon les points de focalisation des excitations rouge et verte seront différents. Il faut aussi tenir compte des légères aberrations chromatiques introduites par l'objectif de microscope. Pour superposer exactement les deux faisceaux laser, nous remplaçons l'échantillon par un miroir métallique. Puis on effectue un balayage de l'objectif suivant l'axe Z en mesurant avec les PDA le nombre de photons réfléchis par le miroir. Il faut faire attention d'atténuer le plus possible les faisceaux laser car nous avons ôté les filtres interférentiels et une puissance trop importante peut endommager les PDA. Sur la figure 4.8 nous avons représenté des balayages pour chacune des longueurs d'onde, enregistrés séparément ou simultanément. Sur la figure de gauche, la divergence des deux faisceaux n'est pas la même, et les points de focalisation suivant l'axe Z sont différents.

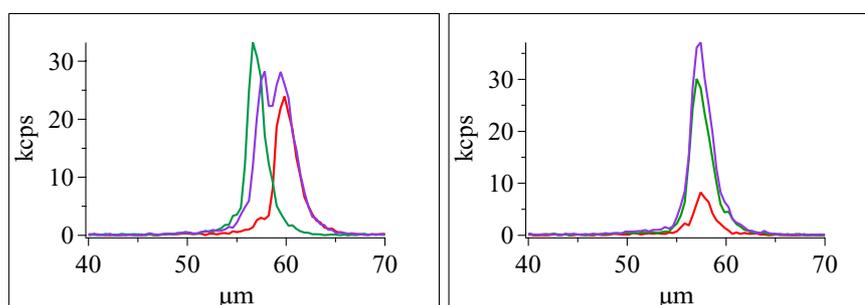


Figure 4.8: Balayages suivant l'axe Z pour chacune des longueurs d'onde d'excitation, enregistrés séparément ou simultanément. Sur la figure de gauche, on a représenté le cas où les divergences des deux faisceaux sont différentes, sur la figure de droite le réglage qu'il faut obtenir.

4.2.2 Excitation monochromatique

4.2.2.1 Diamant massif

Sous excitation rouge (637 nm) nous n'observons aucun centre NV dans le diamant massif. De plus les images obtenues par balayage ne présentent aucune structure. En étudiant le spectre de fluorescence, on remarque un pic à 694 nm quel que soit l'endroit excité dans le cristal.

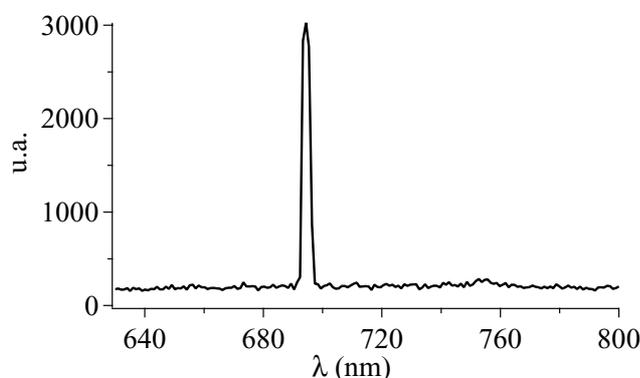


Figure 4.9: Spectre de la lumière de fluorescence provenant du diamant massif sous excitation à 637 nm

Le déplacement Raman du diamant est de $\approx 1335 \text{ cm}^{-1}$ [34]. Pour une excitation à 637 nm, on

devrait observer une raie à 696 nm. On peut raisonnablement confondre ce résultat avec le résultat expérimental, à cause de la résolution médiocre de notre monochromateur (2 nm).

On ne peut donc pas observer des centres NV uniques dans le diamant massif sous excitation rouge, car on est ébloui par la raie Raman, qui est bien plus lumineuse.

4.2.2.2 Nanocristaux de diamant

Pour éviter la raie Raman, on étudiera les centres NV dans les nanocristaux de diamant. Le volume de chaque nanocristal est suffisamment faible pour que la diffusion Raman soit faible.

Dans un premier temps, nous avons tracé la courbe de saturation pour chaque excitation pour un nanocristal contenant plusieurs centres NV. Nous avons utilisé de la poudre de diamant irradiée et recuite, mais sans aucune sélection en taille. La poudre est dispersée grossièrement sur une lame de microscope. Le tableau ci-dessous résume les résultats.

λ (nm)	Nbre de photons à saturation N_s	Intensité de saturation I_s
514	9.5×10^6 photons s^{-1}	3.5 mW
637	2.4×10^4 photons s^{-1}	0.2 mW

Comme prévu l'intensité de saturation est plus faible sous excitation résonante. On mesure une intensité de saturation 17.5 fois plus faible que sous excitation à 514 nm. Par contre, le taux de fluorescence à saturation est bien plus faible sous excitation à 637 nm comparé à 514 nm. Le rapport $\theta = N_{514}/N_{637}$ vaut $\theta = 395$, ce qui peut sembler étonnant, et suggère que l'excitation à 637 nm pomperait encore plus efficacement le centre NV dans l'état métastable que l'excitation à 514 nm.

4.2.3 Excitation bi-chromatique

Pour essayer de dé-pomper l'état métastable [36] nous allons mélanger les deux longueurs d'ondes. Nous choisissons une puissance de vert plus faible que la puissance de saturation pour éviter d'exciter directement la transition avec le laser vert. On choisit une puissance d'excitation dans le rouge bien supérieure à la puissance de saturation.

P_{637} (mW)	P_{514} (mW)	N_{637} ph/s	N_{514} ph/s	$N_{637+514}$ ph/s	$N_{637}+N_{514}$ ph/s
0.69	0	19k	0	19k	19k
0.69	0.007	19k	19k	130k	38k
0.69	0.014	19k	37k	180k	56k
0.69	0.028	19k	70k	249k	89k

Le tableau ci-dessus résume les résultats obtenus en excitation bi-chromatique, comparé à l'excitation monochromatique. Il est étonnant de remarquer que le taux de fluorescence sous excitation bi-chromatique $N_{637+514}$ est supérieure d'un facteur 3 par rapport à la somme des excitations individuelles ($N_{637}+N_{514}$). Ceci indique que l'excitation verte, même de très faible puissance, peut dépomper très efficacement l'état piège.

4.2.3.1 Centre NV unique

Pour s'assurer que le phénomène observé n'est pas un effet collectif, nous avons étudié l'effet de l'excitation bi-chromatique sur un centre NV unique à l'intérieur d'un nanocristal de diamant. Il est à noter que le niveau de fluorescence sous excitation rouge d'un centre NV unique est noyé dans le bruit ambiant. Nous procédons à la recherche de centres NV en excitation verte. Le but est de

mesurer le gain en taux de fluorescence à saturation en excitation bi-chromatique par rapport à une excitation verte seule.

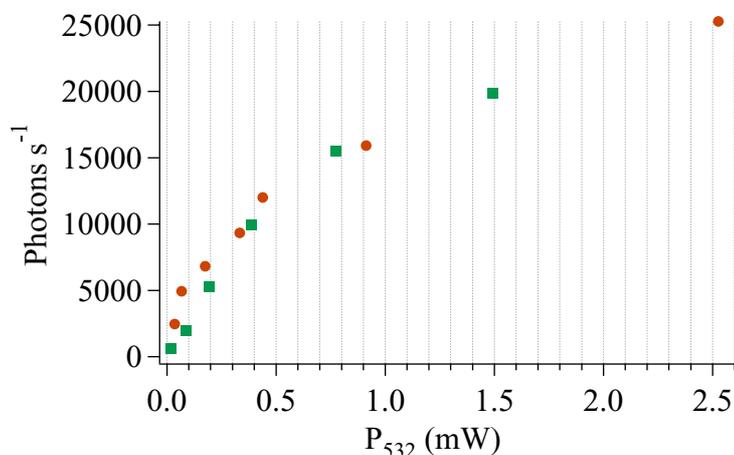


Figure 4.10: Courbe de saturation en fonction de la puissance d'excitation de vert, pour une puissance de rouge nulle (carrés verts) et égale à 1.9 mW (cercles rouges).

La figure 4.10 représente une courbe de saturation en fonction de la puissance de laser vert pour deux puissances de rouge. On note qu'à faible puissance, on observe l'effet d'addition non linéaire des deux excitations. Par contre à forte puissance de vert, les deux courbes se superposent. Le taux de fluorescence en excitation bi-chromatique ne dépasse pas le taux de fluorescence sous excitation verte seule.

4.2.4 Discussion et Conclusion

Résumons les différents phénomènes observés afin de tirer des conclusions.

L'intensité de saturation I_s^{637} est plus faible que I_s^{514} , par contre le taux de fluorescence à saturation est très réduit sous excitation rouge. Nous pouvons conclure que l'excitation à 637 nm pompe très efficacement le centre NV dans un état métastable. Les mécanismes de dépompage sont quasiment absents. Il n'est a priori pas évident que cet état métastable soit le même que celui mis en évidence dans la section 3. D'autres expériences à basse température [82] ont montré l'existence d'un hole burning persistant en excitant à 637nm. Le faible taux de fluorescence en excitation rouge peut aussi être attribué à un pompage optique des sous-niveaux de l'état fondamental [83, 84, 21, 85].

Nous avons mesuré le taux de fluorescence en excitation monochromatique et bi-chromatique. On observe que le taux de fluorescence bi-chromatique $N_{637+514}$ est supérieur (d'environ un facteur 3) à la somme des excitations individuelles ($N_{637}+N_{514}$). Ceci est valable pour des faibles puissances de vert et l'excitation rouge saturée. Dans le cas où l'intensité de l'excitation verte devient importante (de l'ordre de l'intensité de saturation), alors on n'observe plus cet effet et $N_{637+514}=N_{637}+N_{514}\approx N_{514}$. L'excitation rouge n'a donc plus aucune influence sur le taux de comptage.

En conclusion, nous avons étudié l'effet de l'excitation bi-chromatique sur un centre NV unique et nous avons observé une addition non-linéaire des deux taux de fluorescence. Par contre, ce taux reste toujours inférieur au taux de saturation que l'on peut avoir avec une seule excitation à 514 nm ou 532 nm. Dans le cadre d'une source à photons uniques, l'excitation bi-chromatique n'améliore pas le nombre maximum de photons collectés, et elle a donc été abandonnée.

