

Ingénierie des défauts luminescents dans le nitrure de bore et étude de leurs propriétés optiques

par

Vincent Quenneville-Guay

Mémoire présenté au département de physique
en vue de l'obtention du grade de maître ès science (M.Sc.)

FACULTÉ des SCIENCES
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 31 mars 2023

Le 31 mars 2023

le jury a accepté le mémoire de M. Vincent Quenneville-Guay dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur Denis Morris
Directeur de recherche
Département de physique

Professeur Mathieu Massicotte
Directeur de recherche
Département de génie électrique
et génie informatique

Professeur Michel Pioro-Ladrière
Membre interne
Département de physique

Professeur Mathieu Juan
Président rapporteur
Département de physique

À ma famille et mes amis.

Sommaire

Le nitrure de bore hexagonal (hBN) est un matériau de van der Waals à grand gap hébergeant des défauts émetteurs de photons uniques (SPEs) dans la région du visible qui en fait un matériau intéressant pour la photonique quantique [1]. Certaines propriétés de ces émetteurs restent encore à être précisées, notamment leur nature atomique et leurs interactions avec les champs électriques. Ce travail de maîtrise vise à développer un procédé de fabrication permettant de générer des défauts luminescents ponctuels dans des flocons de hBN, robustes à la température ambiante (293 K), et pouvant agir comme source de photons uniques. Une série d'échantillons (flocons de hBN) ont été exfoliés puis traités via des techniques standards de bombardement ionique, d'implantation ionique, et/ou de recuit thermique. Les propriétés optiques des défauts ainsi générés dans ces flocons de hBN ont par la suite été étudiées via des cartographies de la photoluminescence (PLmap), des spectres optiques, des mesures de photoluminescence résolues en temps et des mesures de corrélation de photons. Deux sources principales de matériau de base ont été utilisées pour la fabrication des échantillons : hBN massif d'un groupe japonais (NIMS) présentant peu de défauts, et hBN déposé en vapeur chimique (CVD) de moins bonne qualité avec plus de défauts intrinsèques. Des essais de génération de défauts ponctuels par implantation de carbone dans le hBN japonais ont d'abord été tentés mais sans grand succès. Les mesures optiques ont révélés des points chauds de luminescence sur des échantillons implantés et recuits, mais l'implantation ne semblait pas avoir eu une grande influence sur l'apparition de ces défauts. Les mesures de cartographie de la photoluminescence n'ont pas permis de bien comprendre ni l'origine de ces défauts, ni la localisation de ceux-ci, d'un échantillon à l'autre. Il reste de nombreuses choses à explorer sur ce procédé de génération de défauts, mais, considérant le grand nombre de conditions expérimentales pouvant influencer sur le résultat final, nous avons choisi de ne pas poursuivre plus loin cette approche pour le reste de ce travail.

Une approche de génération de défauts ponctuels via un procédé de bombardement d'ions légers (He) suivi d'un recuit thermique a ensuite été explorée sur le hBN du NIMS. Les résultats ont montré une réduction de la photoluminescence intégrée provenant de la région irradiée cohérente avec les résultats présentés dans la littérature. Toutefois, aucun défaut luminescent n'a pu être observé dans les zones irradiées, ce

qui porte à croire qu'il y avait peut-être trop peu de défauts intrinsèquement présents dans l'échantillon pour qu'il y en ait spécifiquement dans les zones irradiées.

Enfin, la génération de défauts par recuit thermique à haute température (1000°C), sous une atmosphère d'argon, a été adoptée pour sa simplicité et son rendement de génération d'un grand nombre de défauts ponctuels. Les résultats ont montré de multiples raies d'émission sans phonons (ZPL) localisées à un μm près sur du hBN du NIMS. Celles-ci présentent des caractéristiques typiques des SPEs dont une réduction de la largeur spectrale à basse température, un temps de vie de l'ordre de la nanoseconde et une saturation de l'émission en fonction de la puissance de pompe. Un signal de fond qui semble être associé à un ensemble de défauts empêche d'aller sonder purement ces défauts dont les propriétés semblent concorder avec celles d'émetteurs de photons uniques. Ce même recuit thermique a aussi été appliqué sur du hBN CVD comportant plus de défauts intrinsèques. Une faible réduction de la corrélation des photons a pu être enregistrée, prouvant la présence d'une faible quantité de défauts émetteurs de photons uniques dans la zone sondée.

Remerciements

Pour commencer, je veux remercier tous ceux qui m'ont supporté directement dans le projet. Denis Morris, mon directeur, était toujours disponible lorsque j'avais des questions à poser quant à la direction du projet tout en me laissant aussi l'espace nécessaire pour que je me pose des questions importantes pour mon développement en tant que chercheur. Ensuite, je remercie Mathieu Massicotte qui a co-supervisé mes travaux de recherche et qui s'est assuré de la bonne progression de mes activités. Il a beaucoup contribué à tisser le narratif des multiples communications scientifiques que nous avons produites au courant des deux dernières années et à m'apprendre à garder des notes rigoureuses en laboratoire. Je remercie Gabriel Laliberté avec qui j'ai eu la joie de travailler presque tous les jours dans le laboratoire et qui m'en a beaucoup appris sur l'aspect technique nécessaire à la science en laboratoire. Je tiens aussi à mentionner les membres du groupe et les quelques stagiaires : Bavneet, Azin, Tommy, Sam et Maxime qui ont contribué à mon projet, parfois comme soutien technique, mais aussi comme soutien moral. Une mention spéciale au soutien de Christian Lupien qui m'a aidé à programmer mes propres expériences en m'apprenant les rouages de PyHegel. Enfin, je tiens à remercier tous mes amis, qui ont rendu mon intégration à la vie Sherbrookoise des plus amusante, ainsi que ma compagne Justine, qui a bien voulu me suivre dans cette aventure et qui m'a supporté dans les moments les plus durs.

Table des matières

Sommaire	iii
Abréviations	1
Introduction	2
0.1 Types de photons uniques	3
0.2 Défauts ponctuels dans le hBN	7
0.3 Contexte de la recherche	8
0.4 Objectifs	9
0.5 Contenu du mémoire	10
1 État de l'art des défauts ponctuels dans le hBN	11
1.1 Structure de bande du hBN	11
1.2 Structure des défauts dans le hBN	12
1.3 Émission de photons uniques	14
1.4 Indistinguabilité	15
1.5 Émetteur limité par sa transformée de Fourier	15
1.6 Ingénierie des défauts dans le hBN	16
2 Méthodologie	21
2.1 Mesures optiques des émetteurs	21
2.1.1 Photoluminescence et micro-photoluminescence	21
2.1.2 Réalisation d'un système de spectroscopie	21
2.1.3 Caractéristiques spectrales de défauts photoluminescents	22
2.1.4 Cartographie du signal de lumière émise ou diffusée par un échantillon.	23
2.1.5 Mesures résolues en temps (TRPL)	24
2.1.6 Mesures d'auto-corrélation de photons	26
2.2 Mesures structurales	28
2.2.1 Microscopie à lumière blanche	28
2.2.2 Diffusion Raman et Rayleigh	30
2.3 Montage expérimental	31
2.4 Fabrication des échantillons étudiés	35

2.4.1	Sources de hBN	35
2.4.2	Création des échantillons de hBN-CVD	36
2.5	Méthodes de création des défauts étudiés	36
2.5.1	Échantillons implantés au carbone	36
2.5.2	Échantillons recuit thermiquement	38
2.5.3	Échantillons bombardés au FIB	39
3	Résultats	41
3.1	Procédé d'implantation au carbone suivit d'un recuit thermique	42
3.2	Procédé de recuits thermiques	44
3.2.1	Imagerie des défauts ponctuels	46
3.2.2	Mesures entre 5 K et 300 K	47
3.2.3	Temps de vie des défauts	50
3.2.4	Mesures d'auto-corrélation de photons	51
3.2.5	Procédé d'irradiation par faisceau d'ions focalisés sur hBN-NIMS	52
3.3	Procédé de recuit thermique sur du hBN-CVD	54
3.3.1	Imagerie à large champ	54
3.3.2	Mesures d'auto-corrélation	55
	Conclusion	60
4	Annexe	63
4.1	hBN-NIMS sans traitement	63
4.2	Mesure profilométrique	64
4.3	Isolation du montage optique contre le signal parasite	64
4.4	Calibration des instruments du montage optique	65
4.4.1	Calibration en longueur d'onde	65
4.4.2	Calibration de l'intensité en fonction de la réponse du système	66
4.4.3	Calibration du déplacement du faisceau laser	66
4.4.4	Mesure de taille du faisceau laser	67
4.5	Actuateurs piézoélectriques	69
4.6	Ajustement du temps de mesure des APDs	69
	Bibliographie	71

Liste des figures

1	Représentation schématique de la conversion paramétrique spontanée vers le bas (SPDC). On voit à gauche la pompe optique envoyée sur un cristal non-linéaire ($\chi^{(2)}$) duquel sort deux faisceaux intriqués dans deux directions différentes. À droite, sont représentées les conditions de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie qui définissent la nature de l'émission de paires de photons.	4
2	Dessin simplifié du montage de vapeur d'atome. On voit à gauche le piège dipolaire confinant l'atome, le laser de pompe et une cavité optique venant modifier les propriétés d'émission du système. À gauche, on voit un montage de Handbury-Brown-Twist (HBT) avec lequel on peut venir prouver l'unicité de l'émission.	6
1.1	On voit ici les structures de bandes et la densité d'état calculées par la méthode DFT en bleu et par l'approximation GW en jaune trouvés dans [2]. Avec cette méthode, on obtient un gap direct, comme la simulation considère une seule couche atomique de hBN.	12
1.2	Structure de bande simplifiée d'un état atomique logé entre les bandes de conduction et de valence du hBN.	13
2.1	On voit ici une mesure de cartographie du faisceau laser diffusé par une série d'électrodes métalliques. Le contraste provient du fait que les électrodes reflètent davantage le faisceau laser que le substrat. La largeur des régions de contraste est cohérente avec la largeur des électrodes.	24
2.2	Histogramme de cinétiques de décroissance du signal de PL typique enregistré à l'énergie de la transition ZPL d'un défaut luminescent dans le hBN. Chaque point sur le graphique correspond au nombre de comptes enregistré dans un canal particulier de l'unité de comptage de photons.	25
2.3	Fonction d'auto-corrélation d'ordre 2 d'un émetteur de photon uniques, une source thermique et une lumière cohérente.	27

2.4	Flocon de hBN exfolié déposé sur un substrat de SiO ₂ observé au microscope en lumière blanche. Le contraste de couleurs dépend de l'épaisseur des flocons de hBN.	29
2.5	Disposition actuelle du montage de μ -PL permettant des mesures d'imagerie à lumière blanche, de spectroscopie de la PL, de temps de vie d'émetteurs (TRPL) et d'auto-corrélation.	34
2.6	Schémas de principe du processus de fabrication des échantillons de hBN CVD utilisés dans le projet (tiré du rapport de stage de Sam Delahavi).	36
2.7	Imagerie en champ large de la PL obtenue sur un échantillon irradié au carbone avec une dose 10 ¹² ions/cm ² tirée de Mendelson et al. [3]. . . .	37
2.8	En a) on voit le four utilisé pour faire les recuits thermiques. En b) est présentée une cartographie de la surface d'un échantillon ayant subit un recuit thermique extraite de la littérature [4] où il est possible de voir qu'une abondance de défauts ponctuels ont été générés.	38
2.9	Cartographie de la surface d'un échantillon irradié au FIB : on y voit un émetteur isolé dont le contraste avec le signal de fond est accentué dans la région irradiée [5].	39
2.10	Image obtenue au microscope électronique à balayage (SEM) du flocon de hBN exfolié qui a été bombardé avec le faisceau d'ions focalisés et doses d'ions associées à chacune des positions.	40
3.1	a) Cartographie de la PL normalisée obtenue avec un filtre passe haut à 550 nm. b) Spectre sur un point chaud de PL à la position a et spectre d'une région moins luminescente à la position b pour un échantillon ayant été recuit pendant 2h à 1000°C, sans implantation de carbone. La pompe laser utilisée est de 24 mW en continu à 532 nm.	42
3.2	a) Cartographie de la PL normalisée obtenue avec un filtre passe haut à 550 nm. b) Spectre sur un point chaud de PL à la position c et spectre d'une région moins luminescente à la position d pour un échantillon ayant été recuit pendant 2h à 1000°C avec une dose de carbone de 10 ¹² ions/cm ² . La pompe laser utilisée est de 24 mW en continu à 532 nm. . . .	43
3.3	Images obtenues au microscope à lumière blanche de flocons de hBN recuit thermiquement pendant 4 heures sous une atmosphère d'oxygène. On y voit au travers d'un changement de couleur et de forme qu'une substance a été déposé sur le substrat et les flocons de hBN.	45

3.4	En a), image prise au microscope d'un flocon de hBN, en b), Cartographie de la PL à 630 ± 2 nm d'une région d'intérêt et spectre du défaut localisé dans la PLmap. La sous-figure c) présente les spectres de la PL associée aux points (a) et (b) de la cartographie. En d), deux régressions sont visibles la courbe orange correspond à une fonction de Voigt alors que la courbe verte correspond à une lorentzienne. Ces mesures sont obtenues avec une pompe laser continue à 532 nm de $500 \mu\text{W}$.	48
3.5	Élargissement spectral de plusieurs défauts à basse température. On voit que leur comportement change drastiquement à 30 K, mais aussi que la position du maximum de PL fait une translation irrégulière vers le bleu dans le cas de l'émetteur à 589 nm et vers le rouge dans le cas de l'émetteur à 597 nm. Ces mesures sont obtenues avec une pompe laser continue à 530 nm de $23 \mu\text{W}$.	49
3.6	a) Positions associées dans une cartographie de la PL prise avec un filtre à 590 ± 10 nm. b) Temps de vie des défauts luminescents dans le hBN pris avec le même filtre. Ces mesures sont obtenues avec le laser pulsé à 530 nm, à une puissance de $306 \mu\text{W}$ et un taux de répétition de 60 MHz. L'échantillon est à température ambiante pour les mesures.	51
3.7	Fonction d'auto-corrélation pour un défaut localisé sur le même échantillon que les derniers présentés, avec un filtre à 590 ± 10 nm et la pompe laser continue à 530 nm, à une puissance de $230 \mu\text{W}$.	52
3.8	Cartographie de la PL normalisée et spectre associé à un des points avec la plus haute intensité PL pour un échantillon traité avec un FIB sans recuit thermique. Ces mesures sont obtenues avec une pompe laser continue à 532 nm de 2.4 mW .	53
3.9	Cartographie de la PL normalisée et spectre associé à un des points avec la plus haute intensité PL pour un échantillon traité avec un FIB et ensuite recuit thermiquement. Ces mesures sont obtenues avec une pompe laser continue à 532 nm de 2.4 mW .	54
3.10	Imagerie à large champ de défauts dans le hBN CVD obtenue avec une pompe laser continue à 530.8 nm de 2.3 mW défocalisée et un filtre passe haut à 550 nm.	55
3.11	Spectre du défaut observé avec une pompe laser continue à 530 nm de $230 \mu\text{W}$.	56
3.12	Cartographie de la PL du flake de hBN-CVD étudié, la position où ont été prises les mesures d'anti-corrélation est encadrée en blanc. La mesure est obtenue avec une pompe laser continue à 530.8 nm et de $230 \mu\text{W}$.	57
3.13	Fonction d'auto-corrélation normalisée pour la région encadrée sur la figure 3.12 obtenue avec une pompe laser continue à 530.8 nm et de $230 \mu\text{W}$, pour une mesure de 1 h. Le lissage en orange est effectué avec l'équation 2.2 et donne un temps de vie de 1.40 ns.	58

3.14	Première méthode de soustraction du signal de fond, le nombre d'émetteur estimé se situe entre 3 et 4. Ici, $S = 81\,060$ comptes/s et $B = 119\,495$ comptes/s	58
3.15	Deuxième méthode de soustraction du signal de fond, le nombre d'émetteur estimé à l'unité. Ici, $S = 18\,516$ comptes/s et $B = 69\,107$ comptes/s	59
4.1	En a), spectre de la PL pour la région encerclée en blanc sur la cartographie de la PL présentée en b). Un faisceau laser à 530.8 ns et une puissance de 23 mW est utilisée pour les mesures.	63
4.2	En a), une différence de 80 nm est mesurée entre la surface du substrat et l'endroit où le flocon de hBN a été retiré. En b) est présentée une image acquise par microscopie optique d'un flocon de hBN ayant été retiré de la surface de l'échantillon. Une flèche orange montre le parcours qu'a suivi l'aiguille sur l'échantillon.	64
4.3	a) Des supports imprimés en 3D permettent de tendre un tube de caoutchouc entre l'APD et la lentille. b) Des panneaux en métal anodisé glissent sur des rails en métal fixés à la table optique permettant d'ouvrir et de fermer rapidement les portes de la cage pour aller modifier le montage ou prendre des mesures.	65
4.4	a) Sensibilité du réseau 1 pour la caméra CCD Symphony. b) Sensibilité du réseau 2 pour cette même caméra. Les deux graphiques présentent en bleu la sensibilité sans le filtre passe-haut à 550 nm et en orange avec le filtre.	66
4.5	En a) on peut voir une photo prise au microscope à lumière blanche de l'électrode utilisée afin de calibrer le déplacement du faisceau laser. En b) et en c) on voit le faisceau laser aux deux extrémités de l'électrode. La distance mesurée par le déplacement des actionneurs permet de déduire la longueur c de l'électrode	67
4.6	On voit ici le passage du faisceau entre une électrode métallique réfléchissante et un substrat d'oxyde de silicium	68
4.7	Illustrations du fonctionnement par la force de friction (provenant du manuel d'utilisateur des actionneurs) : Lorsqu'une variation rapide de la tension appliquée sur le matériau piézoélectrique est appliquée, ceux-ci se déplacent en glissant sur la plateforme sans la faire bouger. La tension est ensuite réduite lentement dans un régime où la bille colle, permettant ainsi de bouger la plateforme de la distance désirée.	69

Abréviations

- hBN** - Nitrure de bore hexagonale (Hexagonal Boron Nitride)
- ZPL** - Bande d'émission sans phonons (Zero Phonon Line)
- SPE** - Émetteur de photons uniques (Single Photon Emitter)
- PL** - Photoluminescence
- FIB** - Faisceau d'ions focalisé (Focus Ion Beam)
- QKD** - Distribution de clés quantiques (Quantum Key Distribution)
- HBT** - Interféromètre d'Hanbury Brown et Twiss
- HOM** - Expérience de Hong-Ou-Mandel
- CW** - Émission à onde continue (Continuous Wave)
- HWP** - Lame demi-onde (Half Wave Plate)
- QLED** - Diode électroluminescence quantique (Quantum Light Emitting Diode)
- PMT** - Tube photomultiplicateur (Photomultiplier tube)
- CCD** - Dispositif à couplage de charge (Charge-coupled device)
- APD** - Photodiode avalanche (Avalanche photodiode)
- SEM** - Microscope électronique à balayage (Scanning electron microscope)
- TCSPC** - Comptage de photons corrélé dans le temps (Time correlated single photon counting)

Introduction

L'engouement pour les technologies quantiques repose sur les promesses de transformer à la fois les domaines de la communication, de la computation et de la métrologie en s'attaquant respectivement à la sécurisation des communications, à la réduction du temps d'opération de calculs complexes et à des mesures ultrasensibles de paramètres telles que les champs magnétiques et électriques ainsi que la température. Un émetteur de photons uniques (SPE) est un système quantique composé de niveaux énergétiques discrets et pouvant émettre un photon à la fois sans qu'ils aient tendance à être émis en groupes. Les émetteurs de photons uniques proposent des solutions pour ces trois axes de recherche avec des applications telles que la distribution de clés quantiques (QKD), l'ordinateur quantique optique et la magnétométrie quantique.

La QKD utilise des photons uniques pour encoder une clé dont la protection repose sur le théorème de non-clonage qui stipule que la mesure d'un système quantique perturbe son état [6]. Ainsi, si un espion tente d'intercepter le message échangé entre les deux parties, celles-ci seront informées de la présence de l'espion sur leur canal de communication. La polarisation de chaque photon d'un émetteur quantique doit donc pouvoir être manipulé si l'objectif est d'utiliser ces photons dans une application à la cryptographie quantique. Aussi, un contrôle de la fréquence d'émission de l'émetteur permettrait de multiplexer le signal et d'envoyer une plus haute densité d'information. Un contrôle déterministe du moment de l'émission permettrait lui aussi de maximiser l'information envoyée.

Les SPE peuvent aussi être utilisés dans des applications à l'ordinateur quantique. L'ordinateur quantique optique peut utiliser des photons uniques, des séparateurs

de faisceaux et des lames de retard de phase afin de construire des portes logiques universelles permettant de réaliser des opérations avec une plus haute efficacité que l'ordinateur classique. Il est important pour ce genre d'applications d'avoir des photons indistinguables comme les états intriqués nécessaires aux opérations de l'ordinateur nécessitent de faire interférer deux photons de même longueur d'ondes. Les émetteurs de photons uniques peuvent aussi être utiles en tant que qubit auxiliaire ou bien en tant que moyen de transmettre des qubits efficacement [7]. Un qubit auxiliaire est généralement utilisé à des fins de correction d'erreur dans des ordinateurs quantiques composés de multiples types de qubits.

La première application en métrologie est au travers de la définition du Candela quantique, une unité standardisée de flux lumineux [8]. Effectivement, si on peut isoler systématiquement un seul photon, cela constituerait une référence idéale pour définir l'unité de flux lumineux. Aussi, si des états triplets de spin sont présents dans la structure électronique de l'émetteur, ils pourraient être utilisés dans une autre application en métrologie pour sonder les champs électriques et magnétiques ainsi que la température avec une haute sensibilité. Cela peut être utile dans de multiples domaines d'application tels que la détection de matériaux miniers stratégiques et la détection de fluctuations dans des systèmes de transmission de l'énergie [9].

0.1 Types de photons uniques

Une façon intuitive de générer des photons uniques serait d'atténuer l'intensité d'un faisceau laser jusqu'à l'obtention de photons individuels. L'utilisation de faisceau de lumière pulsée de faible intensité, mais à haut taux de répétition, possède l'avantage d'un bon contrôle du taux de génération de photons. Cependant, le nombre de photons par impulsion pour ce type de source laser est toujours régi par la statistique de Poisson. Ainsi, le nombre de photons par impulsion peut être supérieur à un. Il est possible d'augmenter la probabilité d'observer un seul photon par pulse en diminuant l'intensité lumineuse, mais le taux effectif de production de photons uniques diminue en conséquence. C'est ce nombre de photons par pulse, parfois plus grand qu'un, qui

rend vulnérable aux attaques les algorithmes de QKD utilisant des pulses lasers atténués [10].

Une façon de contourner la limitation de la nature poissonnienne de l'émission laser est d'utiliser le phénomène de conversion paramétrique spontanée vers le bas (SPDC). Cette technique utilise un laser et un cristal non-linéaire ($\chi^{(2)}$) afin de générer une paire de photons dont les fréquences respectent la conservation de l'énergie ($\omega_{pompe} = \omega_1 + \omega_2$) et de la quantité de mouvement. La condition de conservation de la quantité de mouvement impose deux chemins optiques différents au faisceau sortant (visible à la figure 1), on peut donc détecter un photon annonciateur et conserver les temps de synchronisation pour lesquels on a enregistré un seul photon sur le détecteur pour utiliser le photon signal de l'autre chemin optique dans des expériences. Un désavantage est toutefois le fait que ce ne sont pas tous les pulses lasers envoyés qui génèrent un photon unique. En effet, on est limité par la nature probabiliste du phénomène de SPDC qui est un phénomène non-linéaire par nature à faible rendement.

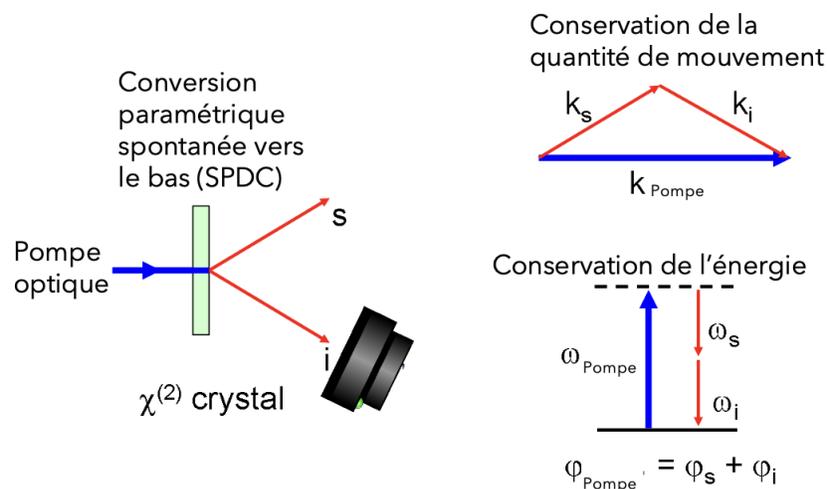


FIGURE 1 – Représentation schématique de la conversion paramétrique spontanée vers le bas (SPDC). On voit à gauche la pompe optique envoyée sur un cristal non-linéaire ($\chi^{(2)}$) duquel sort deux faisceaux intriqués dans deux directions différentes. À droite, sont représentées les conditions de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie qui définissent la nature de l'émission de paires de photons.

De leur côté, les émetteurs de photons uniques à base d'atomes sont naturellement limités à émettre un seul photon à la fois, ce qui les rend hautement attrayants pour un usage en cryptographie quantique. Cette limitation provient du fait qu'ils sont composés d'un seul ou de quelques atomes comportant une structure de bande aux niveaux discrets permettant d'accueillir seulement un électron à la fois dans le niveau excité, celui-ci pouvant ensuite repasser au niveau fondamental, en émettant un seul photon à la fois. Depuis leur découverte en 1974 [11], des caractéristiques clés nécessaires à leur application pratique ont été recherchées pour chaque nouveau type d'émetteur de photons uniques répertorié. Les deux plus importantes caractéristiques sont l'unicité qui relève de la capacité à émettre un seul photon à la fois et l'indiscernabilité qui nécessite l'émission de photons à une longueur d'onde constante, de sorte à ce qu'ils soient indifférenciables les uns des autres [8]. Cette dernière propriété permet des expériences d'interférence entre deux photons et la génération d'états intriqués.

Les vapeurs d'atomes froids placés dans des cavités optiques à grand facteur de qualité sont d'un grand intérêt comme source de photons uniques. Le refroidissement par l'effet Doppler optique utilise un jeu de faisceau laser à fréquence judicieusement choisie pour ralentir le mouvement thermique des atomes. Ces atomes sont ensuite piégés dans un réseau de puits de potentiel généré via l'interférence entre plusieurs faisceaux lumineux concentrés dans la zone de confinement désirée en utilisant un faisceau laser séparé en plusieurs chemins de sorte à avoir des puits de potentiel périodiques sur les axes x , y et z . Un atome gazeux peut ensuite venir se loger dans ce puit de potentiel créant ainsi un système atomique isolé émettant des photons individuellement lorsque sondé avec un laser. Il est possible d'observer grâce à cette plateforme photonique, qui permet de contrôler précisément le potentiel d'un atome unique, de multiples phénomènes quantiques issus d'interactions avec l'atome isolé tels que des états chats [12], des oscillations de Rabi quantiques [13] et des brisures de l'inégalité de Bell [14]. Ce montage, qui doit être fait dans une chambre sous-vide pour isoler le gaz à confiner, est aussi souvent accompagné d'une combinaison d'aimant permettant le confinement magnétique en complément au confinement optique. La plus grande limitation des systèmes à vapeurs d'atomes est la complexité d'alignement du montage optique et la chambre à vide nécessaire à l'isolement de l'espèce gazeuse utilisée.

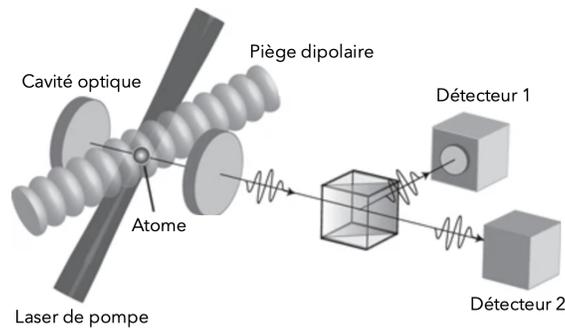


FIGURE 2 – Dessin simplifié du montage de vapeur d'atome. On voit à gauche le piège dipolaire confinant l'atome, le laser de pompe et une cavité optique venant modifier les propriétés d'émission du système. À gauche, on voit un montage de Handbury-Brown-Twist (HBT) avec lequel on peut venir prouver l'unicité de l'émission.

Les boîtes quantiques colloïdales sont une des premières classes d'émetteurs de photons uniques à pouvoir être insérées dans des matrices de matière condensée. Leur plus grande lacune est toutefois leur sensibilité aux effets de surface jouant sur la PL et leur opération nécessitant des températures cryogéniques. Notons toutefois que de plus hautes stabilités ont pu être obtenues, entre-autres dans le InAs et GaAs [15] [16] [17], et même que certains opèrent dans la région de la bande des télécommunications [18], ce qui est très attrayant pour les applications en cryptographie quantique, comme on pourrait intégrer ces émetteurs dans les réseaux de télécommunication déjà utilisés par l'internet classique.

Enfin, pour ce qui est des défauts ponctuels dans les cristaux, ce sont des lacunes atomiques qui sont créées par des méthodes d'ingénierie des matériaux dans des structures cristallines et qui se comportent comme des atomes. On parle d'atomes artificiels, car ils sont composés d'un complexe d'atomes liés situé dans la structure d'un cristal hôte. Si on parvient à créer ce genre de défauts de façon contrôlée, on peut venir les positionner de sorte à pouvoir les sonder individuellement. Un grand avantage est que, lorsqu'on parvient à trouver la méthode pour les créer et les isoler, on peut la répliquer pour créer une grande quantité d'émetteurs à utiliser dans des expériences, ou même à commercialiser. Certains types proposent aussi une opération à température ambiante, ce qui peut être hautement avantageux dans des applications technologiques à plus grande échelle. Un bon exemple est le centre azote-lacune chargé

(NV^-) dans le diamant, qui représente l'une des plateformes les plus matures en ce qui concerne les défauts ponctuels dans les matériaux solides. Le centre NV^- possède un état fondamental triplet qui rend possible de multiples applications très intéressantes en termes de magnéto-métrie et de qubits optiques. Cette possibilité de trouver des applications supplémentaires aux émetteurs lorsqu'on comprend mieux leur structure de bande rend l'étude de la structure électronique et la compréhension de la nature atomique de ces défauts d'autant plus attrayante.

0.2 Défauts ponctuels dans le hBN

Le hBN a été cru pour la première fois sous la forme de monoflocons en 2004 [19]. Comme il possède un gap de 5.9 eV, il a d'abord été utilisé en tant que couche isolante pour des dispositifs à base d'autres matériaux 2D ayant des propriétés exotiques et nécessitant d'être isolés de l'environnement (comme le graphène et les TDMs). C'est la découverte de SPEs dans le hBN [1] qui a suscité un nouvel intérêt pour ce matériau. Ces émetteurs sont stables à la température ambiante. De nombreux défauts luminescents émettant entre 540-720 nm [20] ont été identifiés dans ce matériau. Toutefois, comme le hBN est un matériau 2D, ces défauts sont très sensibles à leur environnement, à la présence d'autres contaminants de surface et aux accumulations de charges électrostatiques [21]. En effet, c'est notamment cet argument qui est utilisé pour expliquer les multiples longueurs d'ondes d'émission que peuvent avoir les défauts luminescents identifiés dans le hBN, ainsi que la diffusion spectrale qui fait évoluer leur longueur d'onde en fonction du temps. C'est aussi cette particularité qui rend les défauts si susceptibles aux effets plasmoniques. Il existe d'ailleurs quelques articles mettant en valeur le contrôle de l'émission des défauts avec l'aide, par exemple, de cubes en or [22] ou même des contraintes appliquées sur le matériau [5]. Une autre notion importante par rapport à l'évolution des défauts dans le hBN est la variété importante (et grandissante) de la nature des défauts qu'il est possible d'y créer [23]. Il reste en effet beaucoup de travail à faire afin de bien identifier la nature atomique des défauts dans le hBN et de les générer de façon reproductible.

Il existe une multitude de moyens de générer des défauts ponctuels dans le hBN, dont l'ablation laser, le bombardement électronique, l'implantation de carbone, le bombardement par faisceau d'ions focalisé, les techniques de plasma et de recuit thermique, ainsi que les approches mécaniques (e.g. indentation causée par une pointe AFM). Ces diverses méthodes créent évidemment des types de défauts différents, mais ont tout de même quelques objectifs communs qui justifient pour chacune d'entre elles l'exploration de ladite méthode. Un des objectifs importants est la génération dite déterministique de défauts à des points précis sur le substrat. Celle-ci ouvre la porte au positionnement de défauts près ou loin les uns des autres permettant l'étude du couplage entre multiples émetteurs uniques [24] [25] [26]. Une autre des notions importantes est le contrôle de la longueur d'ondes des défauts créés qui devrait être stable et répliquable si l'on compte créer des états intriqués avec les émetteurs.

Un avantage des matériaux 2D est la possibilité de leur appliquer de forts champs électriques, qui peuvent agir sur l'émission des défauts intrinsèques ou extrinsèques présents dans ceux-ci. Ainsi, la fabrication de jonctions tunnel à base d'une couche de hBN insérée entre deux contacts métalliques peut mener au développement d'une diode électroluminescente quantique. Pour ce faire, il est nécessaire d'identifier des états liés aux défauts luminescents pouvant être activés électriquement. Le développement d'un tel dispositif demeure une motivation à plus long terme pour le travail initié dans le cadre de cette maîtrise de recherche.

0.3 Contexte de la recherche

Le projet de recherche actuel s'inscrit dans un cadre favorable à l'avancement rapide du projet grâce au milieu de recherche se concentrant sur les technologies quantiques de l'Institut Quantique de Sherbrooke. D'abord, l'expertise du Professeur adjoint Mathieu Massicotte (postdoctorant à l'époque) en assemblage de matériaux 2D a permis l'accès à du hBN provenant de diverses sources tel que le NIMS (Japon), HQgraphene, Supermarket hBN, CVD et autres. Son expertise en conception d'hétérojonctions de matériaux 2D et en mesures de transport a contribué à initier les premières activités de recherche sur le hBN à Sherbrooke. Les équipements de

spectroscopie optique et l'expertise du Pr. Morris ont également permis de mettre en place des montages de cartographie de la photoluminescence et de dynamique temporelle de la photoluminescence, utiles pour l'avancement de ce projet. L'implémentation du banc de mesures de corrélation de photons a également bénéficié des conseils avisés du Pr. Mathieu Juan. Ce projet de recherche a aussi été motivé largement par l'accès à une infrastructure de fabrication exceptionnelle présente au 3iT (Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique) et à l'IMDQ (Infrastructure Matériaux et Dispositifs Quantiques). Ces infrastructures donnent accès des microscopes électroniques dont deux sont équipés d'une colonne indépendante de faisceaux ioniques, un implantateur ionique faible énergie (jusqu'à 150 keV), des salles blanches et propres de micro/nanofabrication pour la préparation des échantillons, ainsi qu'une salle des fours. Ces infrastructures ont été utilisées pour l'ingénierie des défauts dans nos flocons de hBN exfoliés et déposés sur substrat de Si/SiO₂.

0.4 Objectifs

L'objectif principal du projet vise à créer des défauts ponctuels luminescents dans le hBN émettant des photons uniques. Pour ce faire, diverses méthodes de création de défauts proposées par la littérature ont été explorées. En fonction des échantillons de hBN mis à notre disposition, l'objectif a été de tester et de trouver la technique la mieux adaptée pour créer des défauts isolés les uns des autres et qui nous permet de les sonder individuellement et d'obtenir de l'émission de photons uniques. Afin de caractériser les propriétés optiques des défauts luminescents créés par le procédé de fabrication, il a été nécessaire de mettre en place un montage de microscopie de la photoluminescence (μ PL). Les mesures importantes à accomplir sont la cartographie de la photoluminescence avec une résolution micrométrique, l'observation du spectre d'émission par l'usage d'un spectromètre, l'obtention de mesures du temps de vie des défauts, et la mesure d'auto-corrélation du degré 2 ($g^{(2)}(\tau)$). Ces objectifs d'ingénierie de défauts luminescents et de caractérisation de leurs propriétés sont bien sûr interreliés. Cela implique que l'obtention d'un émetteur de photon unique dans le hBN permettra de raffiner la précision des mesures, mais aussi la qualité des émetteurs via une meilleure compréhension de l'influence des conditions expérimentales des techniques d'ingénierie de défauts sur leurs propriétés optiques.

0.5 Contenu du mémoire

Le mémoire est sectionné en 4 chapitres en plus de cette l'introduction. D'abord, il y a une section état de l'art des défauts ponctuels dans le hBN dans laquelle sont décrites les propriétés électroniques du hBN, la nature des défauts dans ce matériau, les méthodes utilisées pour les créer et les observations expérimentales de leur propriétés. Ensuite, dans la section méthodologie sont expliquées les méthodes de caractérisation utilisées dans ce projet. Dans la section résultats, les mesures importantes du projet, telles que l'imagerie de défauts ponctuels, des mesures de PL en fonction de la puissance de pompe, des mesures de leur profil spectral en fonction de la température, des mesures de temps de vie des défauts et des mesures d'auto-corrélation de photons sont présentées. Enfin, les résultats majeurs du projet et les perspectives de ce travail sont résumés dans la section conclusion.

Chapitre 1

État de l'art des défauts ponctuels dans le hBN

L'objectif de cette section est de résumer l'information disponible dans la littérature concernant le hBN et la nature des défauts qui peuvent y être créés afin de pouvoir analyser les résultats obtenus. En second lieu, une compilation des méthodes de création des défauts dans le hBN, employées dans la littérature, est présentée pour justifier l'approche choisie et établir quelques perspectives.

1.1 Structure de bande du hBN

Le hBN est un matériau bidimensionnel à structure hexagonale dont la bande interdite est de 5.95 eV [27]. Il peut être déposé ou cru sous la forme de monocouches tout comme sous la forme de multicouches. Les différentes couches de ce matériau sont liées par des forces de van Der Waal. Sa structure atomique est composée d'atomes d'azote et de bore. Notons que les numéros atomiques de ces atomes sont très près de celui du carbone et que le paramètre de maille du hBN est très près de celui du graphène (composé exclusivement d'atomes de carbone), ce qui ouvre la porte à une plusieurs applications en termes d'hétérostructures de couches atomiques impliquant le hBN, le graphène et d'autres matériaux 2D [28]. Une particularité intéressante du hBN est que sa structure de bandes est à gap direct pour une monocouche et indirect

pour une multicouche. La simulation de la structure de bande du hBN est donc une tâche ardue qui nécessite l'application de méthodes numériques sophistiquées (par exemple la théorie des champs de densité (DFT) et l'approximation GW 1.1). Le résultat divergeant entre les deux méthodes de simulations est dû au fait que l'approximation GW prend en compte les effets à plusieurs corps nécessaire à la modélisation fidèle d'isolants et de semi-conducteurs.

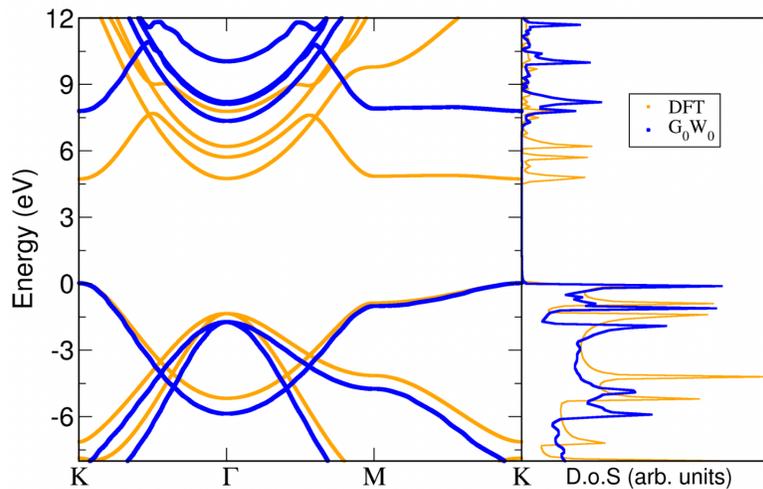


FIGURE 1.1 – On voit ici les structures de bandes et la densité d'état calculées par la méthode DFT en bleu et par l'approximation GW en jaune trouvés dans [2]. Avec cette méthode, on obtient un gap direct, comme la simulation considère une seule couche atomique de hBN.

1.2 Structure des défauts dans le hBN

Les défauts ponctuels présents dans le hBN sont souvent représentés sous la forme simplifiée d'un système à trois niveaux (ou plus) d'énergie comprise entre les bandes de valence et de conduction, représenté à la figure 1.2. Le schéma exact des divers niveaux impliqués dans l'absorption du photon incident de plus haute énergie et la ré-émission d'un photon de plus basse énergie peut être très différent de celui représenté à la figure 1.2 : l'état initial et excité, siège de l'absorption, pourrait par exemple être constitué d'états distincts des deux états à partir desquels l'émission se produit. Dans tous les cas de figure, il doit exister un couplage entre un état excité supérieur qui

permet la relaxation de l'énergie du système vers un état de plus basse énergie (appelé état intermédiaire à la figure 1.2) à partir duquel l'émission a lieu. Il peut également exister des états de pièges non-radiatifs auxquels les états des défauts peuvent être couplés (non représentés à la figure 1.2). L'efficacité quantique de luminescence d'un défaut particulier est définie comme sa probabilité d'absorption de photons en fonction de l'efficacité de transfert vers son niveau radiatif, et des mécanismes compétitifs de recombinaison radiative à partir de ce défaut ou du transfert vers des états de pièges non-radiatifs en proximité de ce même défaut. Ultiment, c'est l'ensemble de la dynamique d'évolution de la population des porteurs occupant ces niveaux (en fonction du temps, du niveau de pompage optique et de la température) que les chercheurs tentent d'élucider via diverses mesures optiques en régime stationnaire et transitoire.

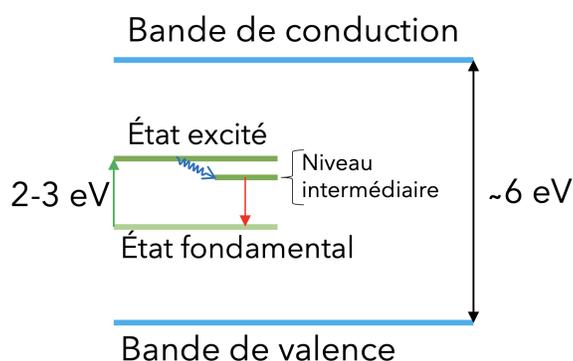


FIGURE 1.2 – Structure de bande simplifiée d'un état atomique logé entre les bandes de conduction et de valence du hBN.

La connaissance de la nature atomique de ces défauts peut permettre de mieux comprendre leurs propriétés optiques et électroniques. De par sa structure 2D, le hBN peut présenter un grand nombre de défauts dont la nature dépend de la méthode de génération. Certains articles font état du fait que ces défauts peuvent être dû à des liaisons pendantes en surface du hBN [29], à l'absence d'un atome de bore ou d'azote [30] [31], ou à des complexes de défaut associés à ces lacunes (de type paire impureté-lacune). Une étude se basant sur une combinaison d'une technique expérimentale impliquant du carbone et des simulations DFT prédit qu'une grande proportion des défauts créés est liée à la présence de carbone dans le hBN [3]. Toutefois, beaucoup de méthodes créant des défauts n'impliquent pas directement du carbone, ce qui laisse supposer qu'il existe des défauts d'une nature différente de celle du carbone.

1.3 Émission de photons uniques

Comme il est décrit précédemment, les défauts dans le hBN comportent un niveau radiatif à partir duquel un photon est réémis. Si le défaut est d'une taille atomique et composé d'une liaison d'un faible nombre d'atomes et/ou de lacunes, l'état luminescent peut généralement être peuplé par un seul électron en excès (l'énergie d'addition d'un second électron changerait son état d'énergie sensiblement). Ainsi, l'émission à partir de cet état se fait un photon à la fois. Aussi, ces photons émis possèdent généralement une polarisation bien définie qui dépend de l'orientation du dipôle lié à ce défaut. Cet état de polarisation est important pour les applications de ces SPEs à la QKD. À noter que la polarisation d'émission est généralement différente de la polarisation d'excitation, ce qui n'est pas nécessairement commun pour les autres émetteurs de photons uniques [32]. Il s'avère que, comme bien d'autres émetteurs quantiques, les défauts ponctuels dans le hBN sont constitués d'un dipôle électromagnétique. Ils émettent donc des photons dans un angle solide, ce qui est important à considérer lorsque l'on évalue l'efficacité de collection de leur émission. Ces émetteurs performant très bien à température ambiante. Cette particularité peut être reliée à la grande séparation entre la bande de conduction et de valence qui est beaucoup plus grande que celle entre les niveaux du défaut. Cela isole effectivement les défauts des porteurs de charge du hBN. Le retour du système atomique excité optiquement vers son état d'équilibre peut également s'effectuer via une transition optique assistée par l'émission de phonons. Pour les applications aux sources de photons uniques, ces transitions assistées par émission de phonons sont moins intéressantes car l'émission du photon émis dépend du nombre de phonons impliqués. Par conséquent, pour chaque pulse d'excitation, le photon réémis peut varier sensiblement en énergie. Un bon émetteur de photons uniques sera celui pour lequel la raie sans phonons est dominante. Un facteur de mérite de ces émetteurs est le facteur de Debye-Waller, qui correspond au ratio entre la lumière réémise dans la raie sans phonon sur l'intensité de lumière totale émise par le défaut.

1.4 Indistinguabilité

Il est important pour diverses applications que les photons uniques ne soient pas discernables entre eux. L'indistinguabilité de deux photons peut être vérifiée au travers d'une expérience de Hong-Ou-Mandel (HOM) [33] réalisée avec un séparateur de faisceau et deux détecteurs. Le résultat de l'envoi de deux photons indistinguables, les deux à un angle d'incidence de 45° , mais avec 90° entre les deux, sur un séparateur de faisceau, devrait sembler contre-intuitif. En effet, si on détecte d'un côté de la lame deux photons, on sait forcément qu'on ne devrait observer aucun photon dans l'autre chemin optique, et il est aussi impossible de détecter un photon de chaque côté. Cette propriété, qui est utilisée pour générer des états intriqués constitués de soit deux photons ou bien aucun photon, sert à des protocoles de téléportation quantique et à l'ordinateur quantique optique. Il est toutefois important, pour que l'on observe ce phénomène d'interférence, que les deux photons envoyés soient indiscernables. Cela met l'accent sur l'ingénierie de défauts dont la longueur d'onde d'émission est stable et ne varie pas dans le temps.

1.5 Émetteur limité par sa transformée de Fourier

On spécifie qu'un émetteur est limité par sa transformée de Fourier (FTL) quand sa bande spectrale est d'une largeur équivalente à la transformée de Fourier du temps de vie de l'état excité. On peut alors dire que l'émetteur est isolé de son environnement de sorte à ce que le bain de phonons, par exemple, n'influence pas la largeur de bande spectrale de l'émetteur, chose qui pour la majorité des émetteurs en matière condensée nécessite un contrôle cryogénique de la température. À noter que lorsque limité par sa transformée de Fourier, le temps de vie d'un émetteur reste dépendant des phénomènes d'élargissement naturelle tels que les fluctuations du vide et de l'environnement électromagnétique des émetteurs. Il existe une relation entre la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission, le temps de vie de l'émetteur (T_1) et le déphasage lié au couplage avec le bain phononique (T_2^*) [34] :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (1.1)$$

Ce n'est que lorsque l'émetteur est soit isolé du bain phononique, ou que la température de l'échantillon est hautement réduite, que l'on peut dire que la largeur spectrale d'un émetteur est seulement limité par sa transformée de Fourier [34] :

$$\Delta\nu_{FTL} = \frac{1}{2\pi T_1} \quad (1.2)$$

Cette propriété est très importante pour l'application d'un émetteur de photons uniques à la QKD et encore plus pour l'expérience de HOM pour lesquelles on a besoin de photons de même longueur d'onde pour produire de l'interférence. Dans le hBN, le couplage émetteur-phonon est réduit de sorte que la raie d'émission est FTL, et ce, même à température ambiante. La largeur spectrale obtenue avec un temps de vie typique entre 1 et 6.7 ns [23] donne une largeur de 100 MHz à 149 MHz (sous la forme de $\Delta\omega$ et non $\Delta\nu$).

1.6 Ingénierie des défauts dans le hBN

Une revue de la littérature entourant les méthodes de création de défauts dans le hBN a été effectuée. Les articles répertoriés sont présentés dans le tableau 1.1. Il est important de préciser que les résultats obtenus dans des conditions expérimentales données pour chacune des méthodes peuvent différer en fonction de la source de hBN utilisée. Le hBN provenant de différentes sources peut contenir une quantité de défauts intrinsèques variable dépendante de la méthode de fabrication. Premièrement, le hBN du NIMS (Japon) généré dans une presse hydraulique à très haute pression est reconnu pour posséder très peu de défauts intrinsèques. Pour cette source de hBN, il est nécessaire d'utiliser des techniques plus brutales pour y générer des défauts extrinsèques. Pour ce qui est des autres sources de hBN, elles sont moins parfaites et comportent des défauts présents intrinsèquement. On conçoit aisément qu'un simple recuit thermique puisse réparer des défauts complexes agissant comme centres de recombinaison non-radiative, isolant par le fait même certains défauts ponctuels luminescents. Les conditions de recuit influent toutefois sur la génération d'autres

défauts extrinsèques au matériau de départ. Dans l'objectif de localiser les défauts luminescents à des emplacements précis, les approches misant sur la génération de défauts extrinsèques sont peut-être souhaitables.

Les techniques de fabrication ont, pour la plupart, l'objectif de créer des défauts en grande quantité, mais aussi de sorte à ce qu'ils soient suffisamment espacés les uns des autres pour qu'on puisse les observer individuellement et les utiliser en tant qu'émetteurs de photons uniques. Comme les défauts atomiques recherchés sont plus petits que la limite de résolution de la majorité des systèmes d'imagerie optique, ce n'est donc pas une mesure d'imagerie qui peut prouver la présence de défauts luminescents ponctuels agissant comme émetteurs de photons uniques. C'est en fait une mesure de corrélation de photons à l'aide d'un montage de type d'Handbury-Brown-Twist (HBT) qui consiste en l'envoi du faisceau de photons sur un séparateur de faisceau 50/50 dont les signaux transmis et réfléchis sont détectés par deux détecteurs (décrite en détail dans la section méthodologie). L'absence de coïncidences mesurée entre les deux détecteurs permet de prouver que le faisceau étudié est constitué de photons uniques, comme ceux-ci ne peuvent qu'être réfléchis ou transmis. Autrement dit, si le photon est unique, il ne peut emprunter qu'un des deux chemins et sera mesuré sur un des deux détecteurs.

En ce qui concerne l'approche de génération de défauts par ablation laser, une source laser pulsée à haute énergie est utilisée afin de modifier la composition chimique ou l'arrangement cristallin de la tache de diffraction du faisceau focalisé sur la surface de l'échantillon. Cette méthode permet de créer des défauts localisés déterministiquement, ce qui est un avantage lorsque l'on cherche à étudier par exemple le couplage entre émetteurs uniques ou entre un émetteur et une cavité photonique. Toutefois, un problème majeur de cette méthode est qu'elle altère fortement la surface du hBN, ce qui est incompatible avec le développement de dispositifs optoélectroniques basés sur des empilements de couches 2D pour lequel une bonne morphologie de surface est cruciale.

Une méthode qui est d'une simplicité remarquable est le marquage par pointe AFM. Cette méthode vient créer un petit trou dans la surface du hBN en y tapant

une pointe de sorte à créer des contraintes et des arêtes à sa surface. Cette méthode permettrait d'activer un chemin radiatif de désexcitation des défauts qui sont soit déjà présents dans le matériau ou causés par des liens libres [29] induits par indentation du feuillet de hBN. La nature des défauts générés ainsi est encore mal comprise. Cette technique est confrontée au même problème que celle de l'ablation laser, soit un changement de morphologie de la surface du hBN : dans l'empilement de couches graphène/hBN/graphène, les couches de graphène peuvent se toucher directement et court-circuiter le dispositif optoélectrique. Aussi, cette méthode demande un contrôle précis des paramètres d'indentation et est en conséquence exigeante en temps de préparation des échantillons.

Le bombardement électronique est une méthode très efficace pour générer des défauts localisés sans même altérer la surface du hBN. La méthode utilise un microscope électronique (SEM) dont on utilise le faisceau électronique. Celle-ci n'a pas été explorée dans le cadre de mon projet puisque les premiers émetteurs générés de cette manière émettent dans le domaine de l'UV [35]. Un article récent montrant une émission de défauts dans la gamme du visible [36] relance l'intérêt de cette technique qui présente de nombreux avantages dont la génération de défauts émettant à une longueur d'onde contrôlable et répliquable.

L'implantation de carbone semble être une méthode très intéressante de par le fait qu'elle n'altère pas la surface de l'échantillon. Cette technique a été testée dans ce projet et les résultats sont présentés dans la section 3. Un avantage important de cette méthode est la forte chance que les défauts créés soient associés à la présence du carbone lié à une lacune, ce qui à priori revêt un intérêt pour la création de défauts de nature connue. Toutefois, cette méthode crée aussi de nombreux autres défauts aléatoirement sur la surface de l'échantillon.

Le bombardement par faisceau d'ions focalisés (FIB), est une technique qui a déjà permis de générer des défauts de spin et/ou des défauts luminescents émetteurs de photons uniques. Il est intéressant de noter que, dans tous les cas, cette méthode génère des défauts avec des ZPLs d'une largeur significative (40-60 nm). Le bombardement semble générer beaucoup de centres non-radiatifs, ce qui pourrait, dans

certaines conditions, augmenter le contraste d'émission autour des défauts luminescents ponctuels subsistant sur la surface des flocons traités. Les résultats d'un essai de la méthode de bombardement ionique sont présentés à la section 3.

Enfin, il y a l'application d'un plasma d'ions combiné au recuit thermique qui est une méthode nécessitant un bon contrôle sur une panoplie de conditions expérimentales. L'avantage de cette technique est lié à un accès facile à des équipements standards de microfabrication disponibles en salles propres. Le désavantage principal de cette technique est le caractère aléatoire du processus de génération (absence de localisation précise des défauts). Cette méthode peut toutefois tirer profit des défauts intrinsèques présents sur l'échantillon et d'un changement de leur structure induit par le traitement plasma qui les feraient passer du type non-radiatif au type radiatif. Quelques essais de cette approche ont été réalisés dans le cadre de ce projet, les résultats sont présentés à la section 3.

Méthode	Énergie	Fluence	Densité de défauts	Position des ZPLs	SPE	État de spin	Alteration de la surface	Source de hBN	Référence
Ablation laser	1 pulse de 225 à 90 nJ 850 °C Ar pour 30 min	—	Non spécifiée	600 nm	Oui	Non	Visible au microscope	Exfolié	[37]
	20 pulses de 200 nJ à 1,5 μJ 140 fs	—	Ensemble de défauts autour du trou Un par irradiation	Large à 800 nm	Non	Oui	Oui	Exfolié	[38]
	80 MHz 1 et 0,5 s	—		630 nm	Oui	Non	Minimal, mais visible	Supermarket	[39]
Bombardement d'électrons	15 keV et 10 nA pour 1000s 2 MeV 60 kW 750 °C Ar pour 30 min	— 1x10 ¹⁵ /cm ²	Placement déterministique ~ 0,5/μm ²	435 nm	Oui	Non	Non	APHT de KSU et PDC de LMI	[40]
	15 keV et 1,4 nA pour 1 heure	—	Non spécifiée	580 à 600 nm 582 et 710 nm	Oui	Non	Non	NIMS, Japon et Supermarket	[35] [1]
Implantation de carbone	C 10 keV Recuit 2 heures à 1000 °C	1x10 ¹¹ à 1x10 ¹⁴ ions/cm ²	Augmente avec la dose en ions	580 nm	Oui	Non	Non	NIMS, Japon	[3]
Bombardement par faisceau d'ions focalisés (FIB)	He 32 keV 0,8 pA Recuit 30 min à 1000 °C	5x10 ¹⁵ ions/cm ²	Faible	570-650 nm	Oui	Non	Oui, graphitisation	HQ graphene	[5]
	Ga 5–30 keV	10 ⁻¹³ , 10 ⁻¹⁰ C/μm ²	0,33/μm ²	540-620 nm	Oui	Non	Oui, On crée des rebords	Supermarket	[41]
	N 30 keV 13 pA	3x10 ¹⁶ ions/cm ²	Ensemble de défauts	Large à 825 nm	Non	Oui	Non, amorphisation aux hautes fluences	Supermarket	[42]
	Xe 30 keV 100 pA	1,2x10 ¹⁴ à 2,5x10 ¹⁵ ions/cm ²	haute sur les bords 5/μm ²	Large à 825 nm	Non	Oui	Oui, des trous sont créés	NIMS, Japon	[43]
Plasma et recuit thermique	Recuit 4 heures à 1100 °C sous Ar ou O ₂	200-1000 sccm	0,009 à 0,327 /μm ²	560-760 nm (majorité près de 575 nm)	Oui	Non	Non	NIMS, Japon	[4]
	Recuit 30 min 250 à 1100 °C	—	Augmentation de la densité avec la température du recuit	576-762 nm	Oui	Non	Non	NIMS, Japon	[44]
	Plasma d'O ₂ 100 W 1 minute, Recuit à 850 °C	0,3 mbar, 300 cm ³ /min	~ 0,12/μm	553 nm	Oui	Non	Non (transférable sur substrat arbitraire)	HQ graphene	[45]
	Plasma d'Ar 200 W pendant 2 min Recuit 30 minutes à 850 °C	180 mTorr	~ 0,8/μm ²	575-775 nm	Oui	Non	Faible	NIMS, Japon et CVD	[46]
	Plasma d'O ₂ , 100 mW pour 30 s (sans recuit)	30 sccm	Élevée	585 et 640 nm	Inconnu	Non	Non	NIMS, Japon et CVD	[47]
Pointe AFM	Déplacement de 0 à 1500 nm à 100 nm/s	—	Rendement de 36%	583 à 602 nm	Oui	Non	Oui	NIMS, Japon	[48]

TABLEAU 1.1 – Différentes méthodes employées afin de créer des défauts luminescents dans le hBN

Chapitre 2

Méthodologie

2.1 Mesures optiques des émetteurs

2.1.1 Photoluminescence et micro-photoluminescence

La photoluminescence (PL) est un processus par lequel l'excitation optique induit des transitions inter-niveaux discrets ou inter-bandes, qui sont accompagnés par un mécanisme de recombinaison radiatif (émission de photons). La spectroscopie de la PL nécessite une source d'excitation (généralement une source laser) et un système de détection des photons, photodiodes à avalanches (APDs) ou photomultiplicateur (PM), possiblement résolu en longueur d'onde si couplé à un monochromateur. La micro-photoluminescence (μ -PL) nécessite l'utilisation d'un objectif de microscope permettant l'étude de la lumière réémise en fonction de la position d'excitation sur la surface des échantillons. Ce type de montage permet d'étudier les propriétés optiques locales du matériau, à l'échelle micrométrique.

2.1.2 Réalisation d'un système de spectroscopie

Un instrument intéressant à utiliser afin de sonder la PL est le spectromètre. Il permet d'obtenir l'intensité lumineuse pour chaque longueur d'onde d'un signal

provenant de la région excitée par le laser. Il est ainsi possible de trouver les caractéristiques spectrales de la PL d'un échantillon. Un spectromètre conventionnel est constitué de trois éléments essentiels : une fente d'entrée, un réseau dont l'angle peut être ajusté par un moteur et un détecteur qui peut être soit un détecteur ponctuel (tube photomultiplicateur (PMT), APD, etc...) ou une caméra CCD permettant la mesure de plusieurs longueurs d'ondes à la fois. Cette propriété rend le détecteur CCD très avantageux au niveau de la rapidité des mesures. Le faisceau de lumière réémis par l'échantillon entre dans le spectromètre par la fente d'entrée et est dirigé sur le réseau de diffraction par des miroirs paraboliques qui permettent de collimer la lumière focalisée sur la fente d'entrée pour qu'elle arrive de façon parallèle sur le réseau. Celui-ci permet de séparer les différentes longueurs d'ondes du faisceau. Plus les rainures sont denses, plus la lumière est dispersée, ce qui limite toutefois la plage des longueurs d'ondes couvrant la surface sensible du détecteur CCD. Pour le projet, un système de spectroscopie pour des mesures à faible puissance de pompe a été mis au point. Ce système utilise un spectromètre muni d'une caméra CCD à base de silicium. Ce spectromètre comporte 3 réseaux destinés à différentes plages de longueurs d'ondes d'émission. La dispersion spectrale est variable d'un réseau à l'autre (voir spécifications au tableau 2.1).

Lors d'une prise de mesure avec le spectromètre, deux aspects de calibration importants sont à prendre en compte. D'abord, il y a la calibration en longueur d'onde qui permet de déduire la longueur d'onde de chaque pixel de la caméra pour une position donnée du réseau. Aussi, il y a la calibration en intensité qui permet de comparer les ratios de comptes entre les diverses parties du spectre et entre autres d'extraire le facteur de Debye-Waller mentionné dans la section suivante. Ces deux procédures de calibration sont présentées à l'annexe 4.4 . On y présente également les mesures de calibration du déplacement du faisceau laser sur l'échantillon, de la puissance laser et de la taille du faisceau.

2.1.3 Caractéristiques spectrales de défauts photoluminescents

La raie sans phonon (ZPL) des défauts luminescents est, en général, une raie fine associée à des transitions optiques à partir de l'état excité de ces défauts (sans

implication de phonons). Pour que cette transition ait lieu, des électrons doivent être pompés par une source d'énergie (laser ou tension électrique) dans un niveau énergétique excité. L'électron redescend ensuite au niveau fondamental en transférant son énergie excédentaire sous la forme d'un photon d'une longueur d'onde dépendante de l'énergie entre les deux niveaux. La bande d'émission assistée par l'émission d'un ou de plusieurs phonons est décalée vers le rouge (plus basses énergies) et cette raie est élargie par les processus à plusieurs phonons. La bande, dite de réplique phononique de la ZPL, est très dépendante de la température. La relation entre l'intensité de la ZPL et de l'intensité intégrée des deux raies est exprimée par le facteur de Debye-Waller $FDW = \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{phonons}}$. Ce facteur est une figure de mérite de bons émetteurs de photons uniques. Il augmente à basse température. La plus grande insensibilité au bain de phonons (à basses températures) se traduit aussi par une augmentation du temps de vie dans l'état excité et une réduction de la largeur de la raie d'émission sans phonon.

2.1.4 Cartographie du signal de lumière émise ou diffusée par un échantillon.

Une autre mesure expérimentale importante est la cartographie de la PL. Il existe une multitude de façon de procéder, mais, comme explicité plus haut, le montage actuel utilise un objectif de microscope monté sur des actuateurs piézoélectriques qui permettent son déplacement selon les axes x , y et z (le fonctionnement des actuateurs piézoélectriques est présenté à l'annexe 4.5). Une APD est utilisée pour collecter le signal provenant de l'échantillon pour chaque point balayé via les actuateurs. La première mesure de cartographie obtenue avec le montage est présenté à la figure 2.1. En balayant le faisceau laser focalisé sur la surface de l'échantillon, cette figure illustre l'intensité de lumière diffusée par les différents points de la surface, avec une résolution d'un micromètre. L'aire balayée dans ce cas est de $400 \mu\text{m}^2$. On ne note alors aucune aberration de l'image de l'objectif hors de l'axe optique d'excitation et de collection.

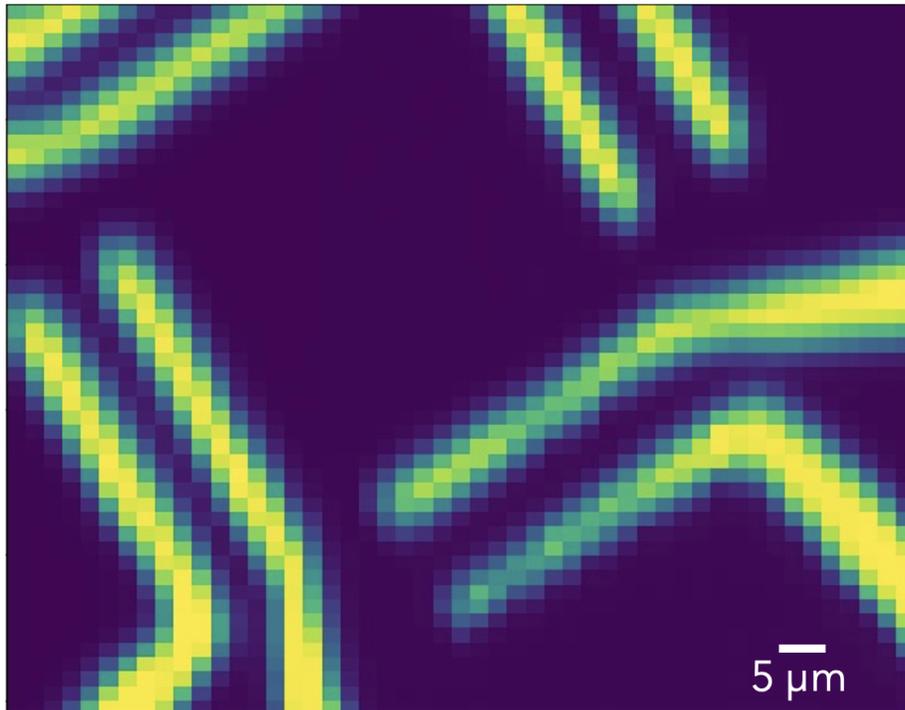


FIGURE 2.1 – On voit ici une mesure de cartographie du faisceau laser diffusé par une série d'électrodes métalliques. Le contraste provient du fait que les électrodes reflètent davantage le faisceau laser que le substrat. La largeur des régions de contraste est cohérente avec la largeur des électrodes.

2.1.5 Mesures résolues en temps (TRPL)

Des mesures de la PL résolues en temps nécessitent deux instruments supplémentaires, par rapport à ceux déjà décrits : une source laser pulsé (possédant une largeur de pulse significativement plus petite que le phénomène de recombinaison) ainsi qu'une unité de comptage de photons uniques corrélés dans le temps (système TCSPC pour time-correlated single photon counting). Le détecteur de photons uniques utilisé dans le projet est une photodiode à avalanche (APD). Après chaque pulse laser, le temps entre le pulse d'excitation et le temps de détection du photon émis est enregistré dans un histogramme. L'enregistrement d'un nombre suffisant d'événement de comptage de photons, permet de tracer un histogramme (comme observé à la figure 2.2). La dynamique de recombinaison des porteurs dans les semiconducteurs donnent généralement lieu à des cinétiques de décroissance du signal de PL

de type exponentiel ou combinaison de fonctions exponentielles décroissantes. Les paramètres de la fonction d'ajustement de la courbe aux données expérimentales donnent de l'information sur le temps de vie du niveau excité et potentiellement sur les mécanismes de transfert des électrons entre les divers états impliqués dans la dynamique du signal de PL.

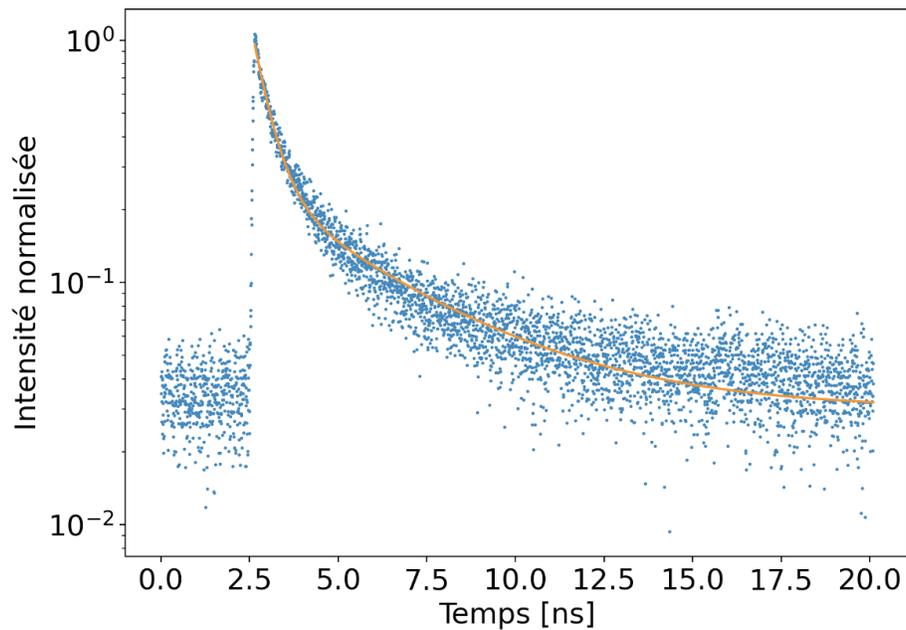


FIGURE 2.2 – Histogramme de cinétiques de décroissance du signal de PL typique enregistré à l'énergie de la transition ZPL d'un défaut luminescent dans le hBN. Chaque point sur le graphique correspond au nombre de comptes enregistré dans un canal particulier de l'unité de comptage de photons.

Les mécanismes de transfert de population entre les divers états sont souvent dépendants des conditions expérimentales (puissance de pompe et température). Il est en général important de bien caractériser l'influence des paramètres expérimentaux sur la dynamique des signaux de PL afin de pouvoir interpréter correctement les divers scénarios plausibles de recombinaisons radiatives et non-radiatives impliqués dans le processus de retour à l'équilibre du système excité optiquement.

2.1.6 Mesures d'auto-corrélation de photons

Un critère important pour avoir un bon émetteur de photons uniques est l'unicité des photons émis. Ce critère d'unicité est important pour préserver la sécurité des protocoles de communication quantique [8]. Un des moyens de mesurer l'unicité des photons provenant d'une source est l'expérience d'Hanbury-Brown-Twist. Cette expérience consiste en l'envoi d'un faisceau de lumière à analyser sur un séparateur de faisceau 50/50. Le signal transmis est comparé avec le signal réfléchi en utilisant des photodiodes à avalanches (APDs). Une carte d'acquisition ultrarapide (TCSPC) permet de mesurer le temps entre les photons arrivants sur les deux détecteurs, de sorte à obtenir une fonction d'auto-corrélation entre les signaux I_1 et I_2 des deux APDs qui est définie par l'équation suivante :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_1(t+\tau)I_2(t) \rangle}{\langle I_1(t)I_2(t) \rangle^2} \quad (2.1)$$

Il s'avère que cette fonction d'auto-corrélation est très différente dépendamment du type de lumière incidente sur la lame séparatrice. D'abord, un faisceau de lumière thermique contient des distributions de photons arrivant par paquets sur la lame. Dans ce cas, la fonction d'auto-corrélation $g^{(2)}(\tau) = 2$ quand $\tau = 0$ et tend vers 1 lorsque $\tau \rightarrow \infty$ (comportement présenté à la figure 2.3). C'est parce que la phase relative entre les photon est nulle à zéro délai que les photons arrivent en paquets. Pour les délais plus long la phase relative des photons est aléatoire, la moyenne de la valeur attendue pour avoir 2 photons tends alors rapidement vers 0. Pour une source laser, puisque l'émission provient d'un milieu de gain en régime permanent, cette source génère un nombre de photons relativement constant dans le temps. Cela dit, sa fonction d'auto-corrélation est toujours égale à 1, comme l'arrivée d'un photon ne donne pas d'information sur si il est possible d'observer un autre photon au même instant sur l'autre détecteur. Pour ce qui est d'une source de photons uniques idéale, sa fonction d'auto-corrélation devrait être nulle pour un délai nul, comme un compte sur un détecteur ne pourrait pas coïncider avec un compte sur l'autre détecteur parce qu'un seul photon est émis à la fois.

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_0}\right) \quad (2.2)$$

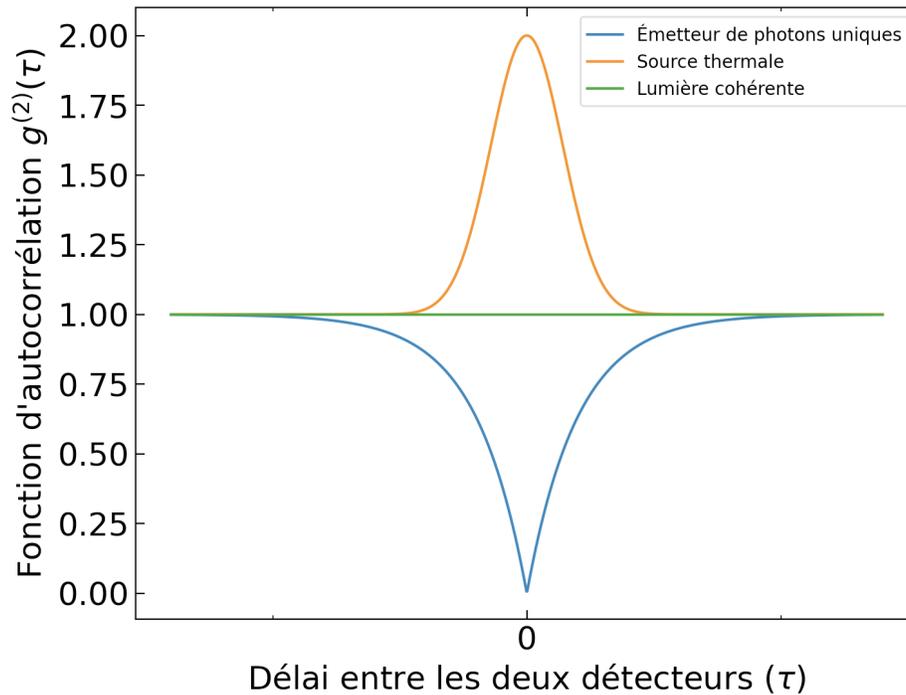


FIGURE 2.3 – Fonction d’auto-corrélation d’ordre 2 d’un émetteur de photon uniques, une source thermique et une lumière cohérente.

Pour un délai nul ($\tau = 0$), la fonction d’auto-corrélation dépend directement du nombre de photons « n » émis par la source pour ce temps.

$$g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{n} \quad (2.3)$$

Un $g^{(2)}(\tau)$ en dessous de 0.5 est un seuil usuel pour qualifier une source de photons uniques [23].

Expérimentalement, l’unité de comptage permet d’obtenir une fonction de coïncidence des événements de détection $C_N(t)$. La vraie fonction d’auto-corrélation devrait avoir la même forme générale que la fonction de coïncidence des événements. Un traitement des données est nécessaire pour en extraire la véritable fonction $g^{(2)}(\tau)$. D’abord, les coïncidences doivent être normalisées par rapport au taux de coïncidence loin du délai nul. Un calcul supplémentaire permet aussi d’aller corriger la mesure pour le signal de fond en faisant intervenir B les comptes de fond (comptes/s) et S le signal provenant de l’émetteur lui-même au travers de la variable $\rho = \frac{S}{S+B}$. On obtient

alors la fonction $g^{(2)}(\tau)$ normalisée et compensée pour le signal de fond [49] :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{[C_N(\tau) - (1 - \rho^2)]}{\rho^2} \quad (2.4)$$

À noter que le résultat de ce traitement dépend fortement de la façon dont on extrait le signal de fond pour une mesure donnée. Ainsi, ce traitement doit être appliqué avec précaution et il est toujours préférable de minimiser le signal de fond lorsque c'est possible pour obtenir une meilleure estimation du nombre moyen de photons à délai nul. Pour cette raison, le développement du procédé de génération de défauts pouvant agir comme émetteurs de photons uniques est crucial pour minimiser les autres sources de photons parasites (diffusion non-linéaire, autres émetteurs large-bande, etc.) réémettant dans la bande spectrale de détection du système de mesures.

2.2 Mesures structurales

2.2.1 Microscopie à lumière blanche

Un instrument simple, mais très important pour déduire de l'information structurale sur un échantillon étudié, est le microscope optique à lumière blanche. Un microscope en lumière blanche peut rapidement donner de l'information sur la surface d'un échantillon. Avec une multitude de grossissements possibles entre 5x, 10x, 20x, 50x et 100x, il est possible d'obtenir une image d'un échantillon à l'échelle micrométrique et d'évaluer l'effet d'un traitement sur la surface d'un échantillon. Aussi, ce microscope permet de générer des images de haute qualité de la surface de l'échantillon et ainsi y repérer les points d'intérêt. L'image nous informe sur la forme des flocons de hBN afin de mieux les reconnaître lors de leur observation en μ -PL. Aussi, les images générées par le microscope donnent, de par des effets d'interférences, des couleurs différentes selon l'épaisseur des flocons. Il serait même possible d'utiliser la couleur des images et des mesures complémentaires pour calibrer le microscope et permettre une mesure précise de l'épaisseur des flocons [50]. On peut voir à la figure 2.4 une image obtenue par microscopie en lumière blanche permettant de reconnaître la forme du flocon de hBN qui dans ce cas ci est relativement épais.

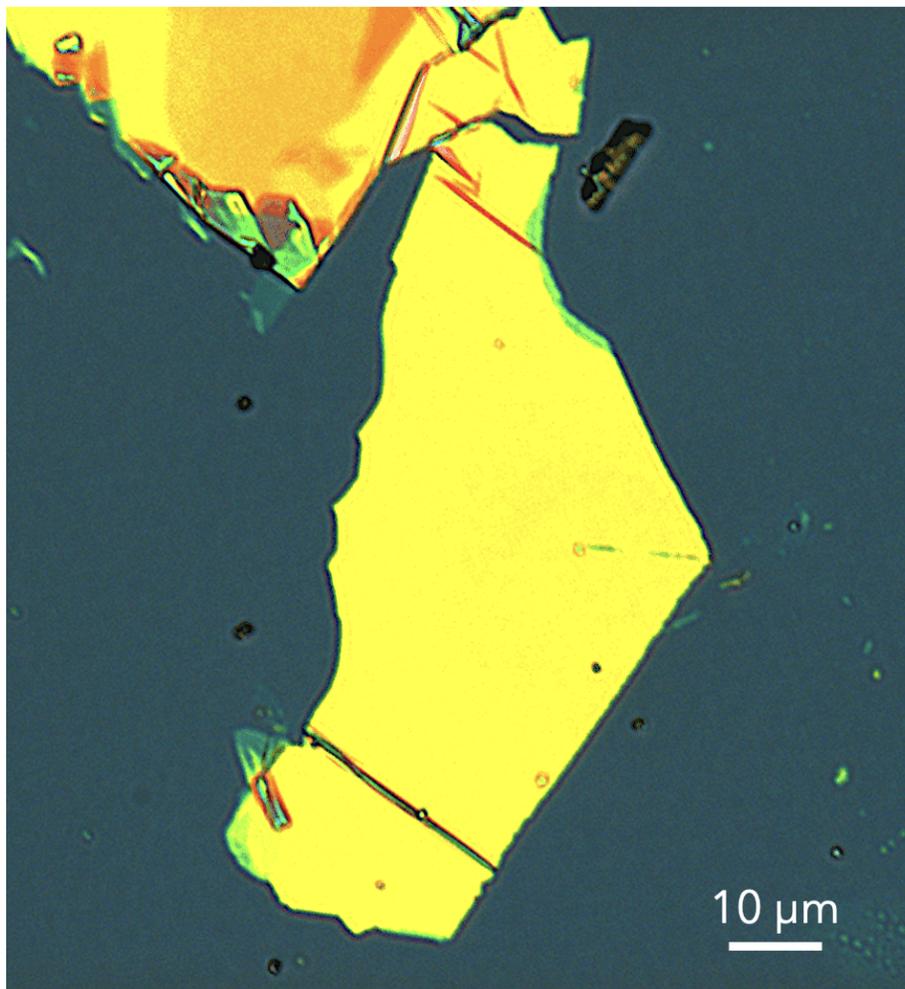


FIGURE 2.4 – Flocon de hBN exfolié déposé sur un substrat de SiO_2 observé au microscope en lumière blanche. Le contraste de couleurs dépend de l'épaisseur des flocons de hBN.

2.2.2 Diffusion Raman et Rayleigh

Les processus de diffusion de la lumière peuvent influencer les mesures optiques lorsque les longueurs d'ondes du faisceau diffusé sont non coupées par les différents filtres du bras de détection. Le faisceau d'excitation laser utilisé pour sonder la photoluminescence génère des effets dus à la diffusion de la lumière sur le matériau analysé. Les effets de diffusion Raman et Rayleigh peuvent nous informer sur la nature du matériau étudié ainsi que l'intégrité de sa structure cristalline. Toutefois, ces phénomènes génèrent un signal lumineux constant en fonction de la position qui peut écranter le signal provenant des défauts ponctuels qui sont l'objet principal de notre étude. Il est alors essentiel de bien comprendre ces phénomènes optiques et de les éliminer du bras de détection si possible. La diffusion Rayleigh est un processus de diffusion élastique, où l'énergie des photons diffusés correspond à celle des photons incidents. Normalement, un filtre passe-haut en transmission couplé à un filtre notch (à réjection de bande) permet de bien couper la lumière du faisceau d'excitation laser ainsi que celle provenant des phénomènes Rayleigh.

La diffusion Raman est un processus d'interaction lumière-matière impliquant le couplage d'une onde électromagnétique aux modes de vibrations des atomes du solide. La diffusion Raman génère des raies Stokes et anti-Stokes de longueur d'ondes supérieures et inférieures à la longueur d'onde laser. Comme un filtre passe haut est utilisé dans l'expérience afin d'éliminer le faisceau laser du bras de détection, seul les processus Stokes à plus haute longueur d'onde (plus basse énergie) sont à considérer. Le décalage en énergie entre le faisceau laser et cette émission est fonction de l'énergie des phonons, caractéristiques des modes de vibrations du matériau sondé. Si on s'intéresse à la lumière réémise par les échantillons et située à des longueurs d'onde proches de celle correspondant au faisceau d'excitation laser, nos spectres peuvent présenter des signatures de pics Raman. Comme les énergies caractéristiques des phonons du silicium et du hBN sont bien connues, ces pics de diffusion Raman sont alors facilement identifiables. Si on veut s'en départir, il faut toutefois des filtres très sélectifs en longueur d'onde pour filtrer ces pics parasites.

D'autres processus optiques non-linéaires cohérents peuvent également venir fausser nos mesures optiques. Par exemple, la cascade d'effets Raman stimulés dans des solides peut donner lieu à un spectre élargi en longueur d'onde. Des artefacts liés à ces mécanismes sont difficiles à filtrer, mais, heureusement, ils devraient diminuer en importance lorsque la puissance d'excitation diminue.

En ce qui concerne l'expérience courante, les décalages Raman du hBN et phonons LO du Si sont respectivement de 1370 cm^{-1} [39] et de 980 cm^{-1} [51]. Ce qui donne, encore respectivement, 575.4 nm et 559.9 nm comme longueurs d'ondes attendues pour les pics Ramans avec un laser à 530.8 nm (le système laser pulsé est spécifié à 530.8 nm alors que le système laser est en continu). L'intensité de ces pics Raman est plus importante à forte puissance d'excitation et pour des flocons de hBN plus épais. Ces pics s'élargissent lorsque le cristal est de moins bonne qualité. Des mesures précises peuvent même être utilisées afin de corrélérer la position des pics à l'épaisseur des flocons de hBN [52]. Dans ce travail, la présence de ces pics Raman est utilisée afin de bien repérer les zones de hBN de bonne qualité cristalline.

2.3 Montage expérimental

Comme énoncé plus haut, la μ -PL consiste à focaliser un faisceau laser à l'aide d'un objectif sur un échantillon et à détecter la PL qui en est réémise. Comme l'objectif du projet est de créer des défauts ponctuels en essayant des méthodes qui peuvent les générer en haute ou basse densité, il faut qu'un système destiné à analyser ces défauts puisse repérer et imager leur présence sur les flocons de hBN. Un montage de photoluminescence à balayage laser a donc été conçu pour permettre d'identifier les structures spectrales caractéristiques des défauts luminescents en balayant le faisceau laser focalisé sur la surface des échantillons. Des filtres interférentiels permettent de sélectionner la bande spectrale d'intérêt et d'en imager la PL pour ainsi repérer précisément la région où sont situés les défauts ponctuels.

Deux sources lumineuses sont utilisées pour les mesures de μ -PL, une source laser pulsé et une source laser continue. On peut aussi envoyer une lumière blanche dans le même chemin optique pour les mesures d'imageries en lumière blanche. Ces sources sont dirigées par des miroirs en aluminium vers un miroir dichroïque permettant de réfléchir les longueurs d'ondes inférieures à 550 nm et de transmettre celles qui sont supérieures à 550 nm. Un objectif, avec une ouverture numérique la plus grande possible pour maximiser la collection du signal de PL, a été placé du côté réfléchissant du miroir dichroïque pour focaliser les faisceaux lasers sur les échantillons étudiés, donnant lieu à une tache d'environ 2 μ m de diamètre. Le faisceau de lumière (réflexion du laser, PL et raies Raman) généré par le faisceau laser est collecté par l'objectif et passe par le même chemin optique que les faisceaux laser d'excitation jusqu'au miroir dichroïque : le faisceau de luminescence et de diffusion Raman (d'une longueur d'onde supérieure à 550 nm) est transmis vers le bras de détection. Dans le bras de détection, trois instruments supportant les types de mesures optiques et structurales énoncées plus haut ont été choisis et positionnés derrière des « flip mirror » pour permettre d'alterner rapidement entre chaque type de mesure. Premièrement, une caméra couleur CMOS Zelux de Thorlabs est connectée à un objectif à haute magnification (7000 NAVITAR TV ZOOM) afin de permettre l'imagerie par lumière blanche et la PL à large champ. Deuxièmement, un spectromètre Triax 320 couplé à une caméra CCD Horiba Jobin Yvon Symphony est utilisé afin d'obtenir les caractéristiques spectrales du faisceau de lumière analysé et d'identifier la position spectrale des raies Raman et des pics de PL. Enfin, deux APDs sont disposées devant un séparateur de faisceau 50/50 pour réaliser l'expérience de HBT générant les mesures d'auto-corrélation de photons. De nombreux filtres interférentiels peuvent servir à laisser passer le signal désiré (habituellement la ZPL) vers les APDs. Finalement, le séparateur de faisceau est posé sur une monture magnétique pour pouvoir facilement le retirer et retrouver plus de signal sur une seule des APDs avec laquelle sont obtenues les mesures de cartographie de la PL et de TRPL. La figure 2.5 illustre les différentes composantes du montage de caractérisation optique. Aussi, le tableau 2.1 présente une liste des instruments utilisés dans l'expérience.

Le taux d'émission de photons des défauts créés jusqu'à présent dans le projet est relativement faible comparativement à celui de d'autres émetteurs qui ont pu être testés sur le même montage optique. Il apparaît donc nécessaire de réduire au

minimum la lumière parasite atteignant les détecteurs les plus sensibles utilisés dans les mesures (spectromètre et APDs). Pour ce faire, deux composantes importantes ont été conçues. D'abord, une cage optique constituée de panneaux glissants sur des railles a été fabriquée pour isoler la table optique de la lumière environnante. Ensuite, des membranes confectionnées par impression 3D et des tubes en métal anodisé procurent aux APDs une isolation supplémentaire permettant de minimiser les comptes parasites. Ces diverses composantes permettent de s'assurer que les photons détectés par les APDs et la caméra CCD du spectromètre sont issus de la PL de l'échantillon et non de la lumière présente dans le laboratoire. Des schémas techniques de ces composantes sont présentées à l'annexe 4.3.

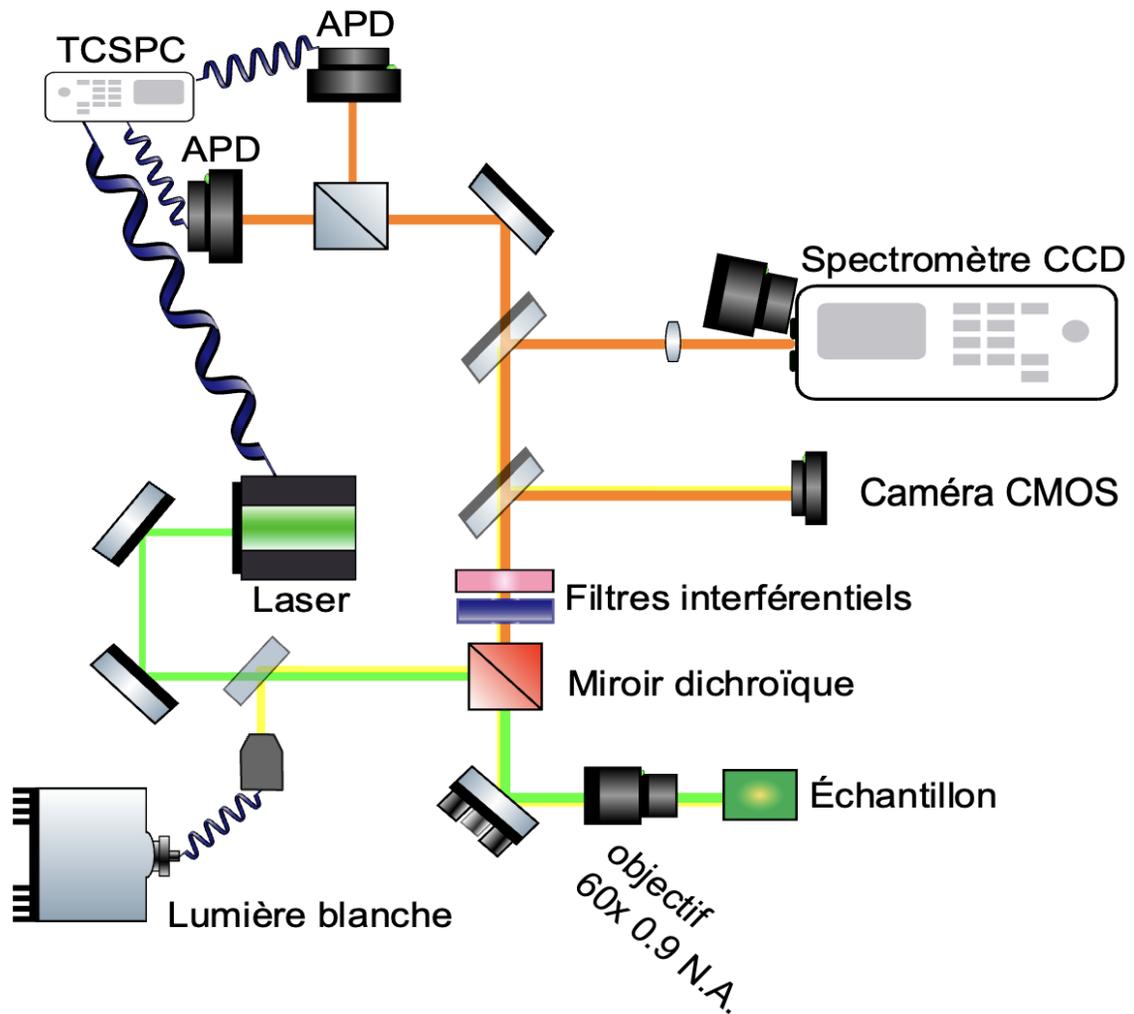


FIGURE 2.5 – Disposition actuelle du montage de μ -PL permettant des mesures d'imagerie à lumière blanche, de spectroscopie de la PL, de temps de vie d'émetteurs (TRPL) et d'auto-corrélation.

Caméra couleur CMOS	CS165CU/M - Zelux® 1.6 MP Color CMOS Camera
APDs	MPB PD5CTC
Spectromètre	Horiba Jobin Yvon Triax 320
Caméra CCD spectromètre	Horiba Jobin Yvon Symphony
Réseau 500 nm 600 lignes/mm	Horiba 530-29-120
Réseau 900 nm 950 lignes/mm	Horiba 530-18-120
Réseau 400 nm 1800 lignes/mm	Horiba 530-60-120
Laser pulsé	Taiko PDL M1
Laser continu	CNI MGL III 532
Lumière blanche	Schott/Fostec
Contrôleur TCSPC	Picoquant MultiHarp 150
Actuateurs piezoélectriques	Attocube ECSxyz3030/Al/NUM/RT + AMC100
Objectif	60x 0.9 NA Olympus

TABLEAU 2.1 – Liste des modèles et fournisseurs des instruments utilisés dans le montage de μ -PL

2.4 Fabrication des échantillons étudiés

2.4.1 Sources de hBN

Plusieurs sources de hBN ont été considérées dans le projet. D’abord, le hBN de haute qualité du « National Institute for Materials Science » (NIMS) au Japon est un type de hBN de haute qualité, qui est disponible sous une forme cristalline. Celui-ci est créé à haute température (plus de 1500°C) en utilisant une presse hydraulique donnant lieu à de très hautes pressions (plus de 40 000 fois la pression atmosphérique). Cette source, identifiée comme le hBN-NIMS, doit être exfoliée à partir de sa forme cristalline pour utiliser quelques couches ou même une seule couche à la fois. Elle peut ensuite être déposée sur un substrat de SiO₂/Si. Le « HQ graphene » est aussi une source de hBN qu’il est nécessaire d’exfolier, mais elle contient généralement plus de défauts intrinsèques que le hBN-NIMS. Le « Graphene Supermarket » CVD (Chemical vapor deposition) est synthétisé par dépôt de vapeur chimique. Comme sa structure n’est pas créée en mettant le matériau sous pression, le hBN-CVD contient davantage

de défauts intrinsèques et possédera donc une plus grande densité de défauts pour une même intensité de traitement que le hBN-NIMS.

2.4.2 Création des échantillons de hBN-CVD

La création des échantillons de hBN-CVD, dont le schéma de principe est représenté à la figure 2.6, débute avec une couche/film de hBN déposé à priori par CVD sur du cuivre. Une couche d'acrylique (PMMA) est ensuite déposée sur un côté de l'échantillon par « spin coating », de sorte à obtenir une couche uniforme qui pourra être gravée au persulfate ammonium pour éliminer la couche de cuivre sans affecter celle de hBN. Ce qui reste est transféré sur un substrat typique de SiO_2/Si . Pour finir, le PMMA est nettoyé, ce qui conclut la fabrication de l'échantillon de hBN-CVD.

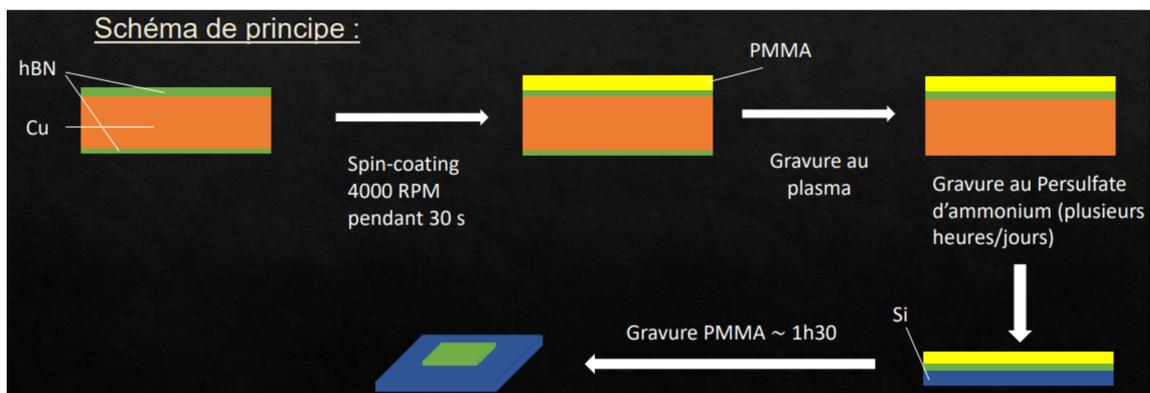


FIGURE 2.6 – Schémas de principe du processus de fabrication des échantillons de hBN CVD utilisés dans le projet (tiré du rapport de stage de Sam Delahavi).

2.5 Méthodes de création des défauts étudiés

2.5.1 Échantillons implantés au carbone

Tel que justifié dans la section traitant de l'ingénierie des défauts dans le hBN, la première méthode essayée dans le projet est celle de l'implantation de carbone, en raison de l'information qu'elle donne sur l'espèce atomique associée au défaut

luminescents générés. Plusieurs doses ont été essayées en se basant sur Mendelson et al. [3]. L'article présente une image de la PL obtenue en champ large avec une dose de 10^{12} ions/cm², telle qu'illustré à la figure 2.7. Comme un implantateur d'espèces atomiques pouvant implanter du carbone est disponible au 3iT, cette méthode a été répliquée avec les doses présentées dans l'article de référence.

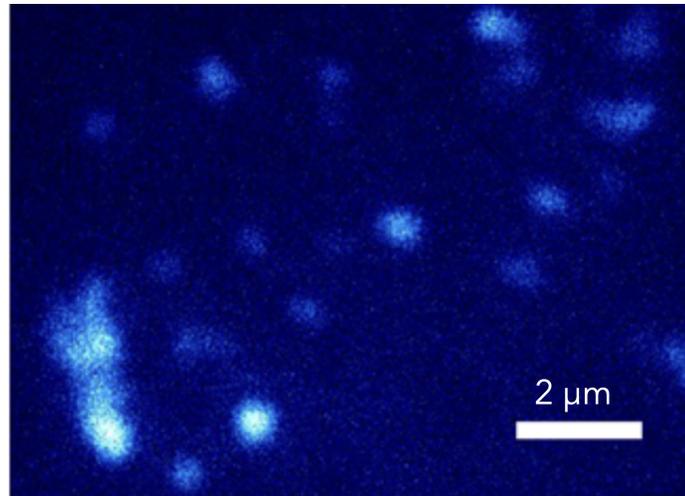


FIGURE 2.7 – Imagerie en champ large de la PL obtenue sur un échantillon irradié au carbone avec une dose 10^{12} ions/cm² tirée de Mendelson et al. [3].

Après l'implantation de carbone, un four (Lindberg/Blue) présentée à la figure 2.8 est utilisée pour le recuit de l'échantillon sous une atmosphère d'argon à une température de 1000 °C pour 2 heures. La température du four augmente constamment d'un degré par seconde jusqu'à 850 °C où elle ralentit progressivement en s'approchant de la température maximale spécifiée. À noter que ces fours ne sont pas idéaux pour réaliser des recuits thermiques à de très hautes températures (900-1100 °C) comme le chauffage du tube de quartz est de plus en plus exigeant pour l'élément chauffant qui peine à chauffer la masse thermique qui y est insérée. L'expérience utilise le hBN-NIMS sur lequel aucun défaut n'a pu être initialement observé et permet de créer des défauts luminescents à qui ont pu être observés à de multiples reprises à diverses longueurs d'ondes répertoriées entre 570 nm et 650 nm. Avant chaque recuit thermique, le tube de quartz est lavé, d'abord avec de l'acétone et ensuite avec de l'isopropanol et de l'eau déionisée. Ce lavage permet de s'assurer de l'absence d'espèces inconnues qui pourraient se loger dans les liaisons libres du hBN. Notons qu'il faut être prudent avec le système de circulation de gaz comme la pression dans le tube

peut diminuer avec le temps si elle est fixée à une pression trop faible initialement. Effectivement, il est important de s'assurer que le flux de gaz ne s'arrête pas comme cela pourrait laisser l'air entrer dans le tube et générer des résultats incohérents.

2.5.2 Échantillons recuit thermiquement

À la lumière du fait que le recuit thermique est une étape cruciale impliquée dans beaucoup de méthodes de création de défauts ponctuels, il a été déduit qu'il serait pertinent de tester l'impact du recuit thermique sur un échantillon, sans le combiner avec d'autres méthodes d'ingénierie de défauts. Comme l'article [4] le suggère, une combinaison d'irradiation au plasma et de recuit thermiques dans divers environnements gazeux permettent la création d'une haute densité d'émetteurs de photon uniques dans le hBN-NIMS. C'est donc pour cette raison que plusieurs combinaisons de plasmas et recuits thermiques ont été essayées.

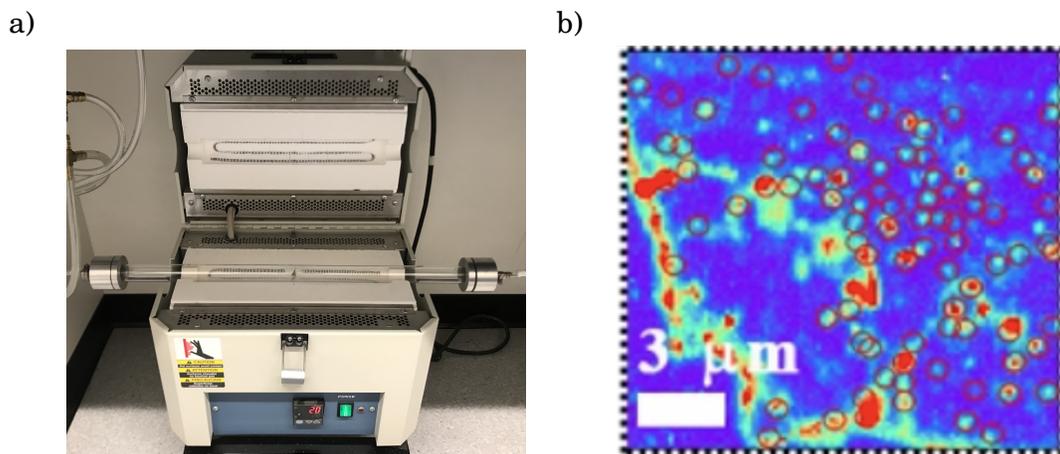


FIGURE 2.8 – En a) on voit le four utilisé pour faire les recuits thermiques. En b) est présentée une cartographie de la surface d'un échantillon ayant subit un recuit thermique extraite de la littérature [4] où il est possible de voir qu'une abondance de défauts ponctuels ont été générés.

2.5.3 Échantillons bombardés au FIB

Une des méthodes considérées dans le projet pour l'ingénierie des défauts ponctuels dans le hBN est l'irradiation FIB. Tel qu'expliqué dans la section littérature, l'irradiation contribue, tel qu'illustré à la figure 2.9, à l'augmentation du contraste des défauts par rapport au signal de fond. Cela est particulièrement pertinent lorsque l'on considère le fait que l'on peut observer des défauts dans le hBN avec d'autres méthodes de création qui sont parfois restreintes par un trop fort signal de fond. Comme le 3IT donne accès à une infrastructure comportant un faisceau d'ions de la même espèce atomique que celui utilisé dans la littérature [5], l'étude a été répliquée.

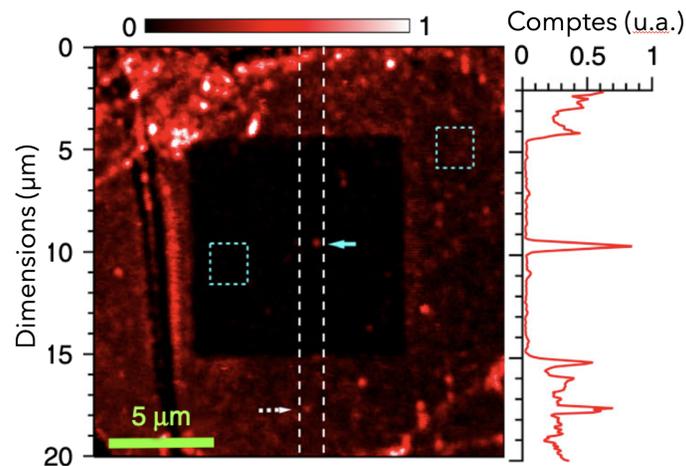
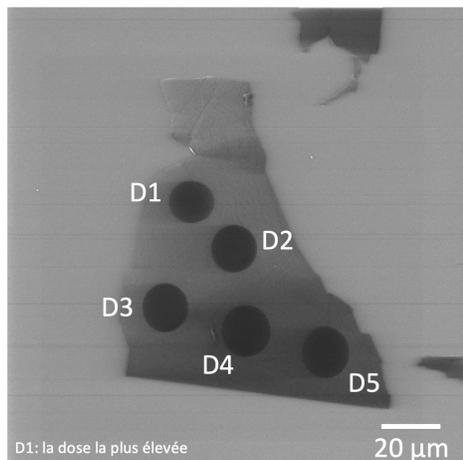


FIGURE 2.9 – Cartographie de la surface d'un échantillon irradié au FIB : on y voit un émetteur isolé dont le contraste avec le signal de fond est accentué dans la région irradiée [5].

Les doses appliquées dans la littérature [5] ont été répliquées, une image et un tableau des doses en ions/cm² sont présentés à la figure 2.10.



Doses d'hélium		
D1	1.56×10^{16}	ions/cm ²
D2	7.81×10^{15}	ions/cm ²
D3	3.90×10^{15}	ions/cm ²
D4	1.95×10^{15}	ions/cm ²
D5	9.74×10^{14}	ions/cm ²

FIGURE 2.10 – Image obtenue au microscope électronique à balayage (SEM) du flocon de hBN exfolié qui a été bombardé avec le faisceau d'ions focalisés et doses d'ions associées à chacune des positions.

Chapitre 3

Résultats

Comme la section état de l'art l'a fait valoir, la littérature suggère une série de traitements afin de créer des défauts dans le hBN. Quelques méthodes, dont l'implantation d'ions de carbone, des recuits thermiques incorporant du bombardement plasma ou des environnements gazeux et du bombardement FIB génèrent des résultats intéressants qui seront présentés dans cette section. Certaines mesures, notamment celles d'anti-corrélation, sont obtenues avec du hBN-CVD ayant subi un recuit thermique alors que les autres sont obtenues sur des échantillons hBN-NIMS. Ces résultats mettent en valeur le progrès qui a été fait au niveau de la mise en place des quelques techniques de mesures qui pourront être faites sur les prochains échantillons créés pour le projet, soit des cartographies de la PL, des spectres de régions d'intérêt, des mesures de dépendance en température entre 5 K et 300 K, et enfin des mesures de temps de vie des émetteurs et d'auto-corrélation. L'ensemble de ces résultats fait valoir des méthodes systématiques de créer des défauts photoluminescents dans le hBN avec les infrastructures de l'Université de Sherbrooke, ouvrant ainsi la voie à l'optimisation des paramètres d'ingénierie des défauts afin d'améliorer leurs propriétés.

3.1 Procédé d'implantation au carbone suivi d'un recuit thermique

Des mesures de cartographie de la μ -PL sur un des échantillons de hBN n'ayant pas été implantés avec du carbone sont présentées à la figure 3.1. Les résultats issus de mesures sur un échantillon implanté au carbone avec une dose de carbone de 10^{12} ions/cm² sont présentés à la figure 3.2. Les deux échantillons ont été recuits pendant 2 heures à 1000 °C sous une atmosphère d'argon comme ils ne présentaient pas de PL significative avant le recuit, qu'ils soient implantés au carbone ou non. Un résultat d'une mesure de PL, présenté à l'annexe 4.1 d'un échantillon avant le recuit thermique, démontre clairement l'absence d'émission en tout point de la surface de l'échantillon.

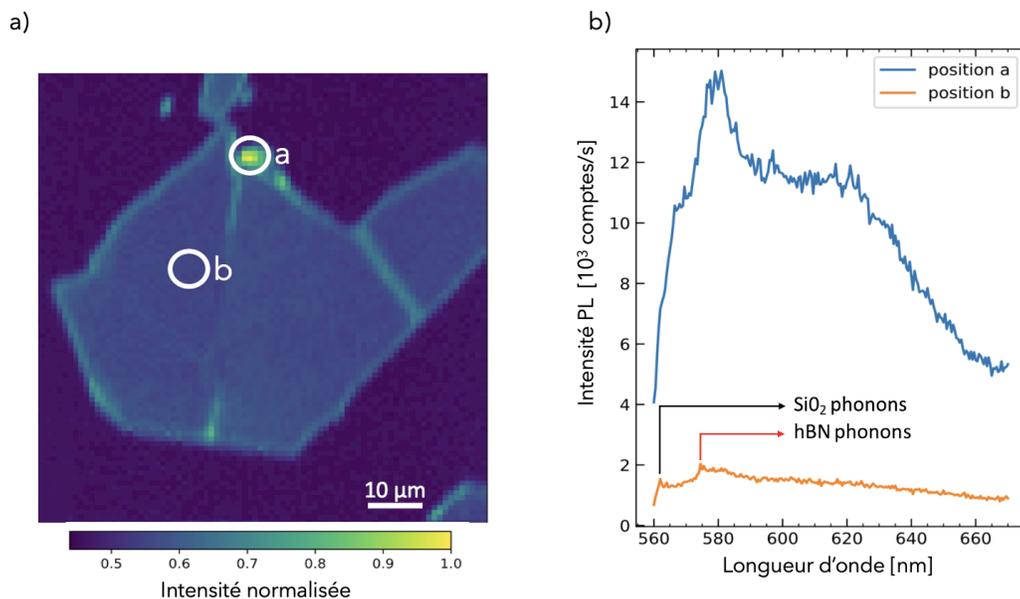


FIGURE 3.1 – a) Cartographie de la PL normalisée obtenue avec un filtre passe haut à 550 nm. b) Spectre sur un point chaud de PL à la position **a** et spectre d'une région moins lumineuse à la position **b** pour un échantillon ayant été recuit pendant 2h à 1000°C, sans implantation de carbone. La pompe laser utilisée est de 24 mW en continu à 532 nm.

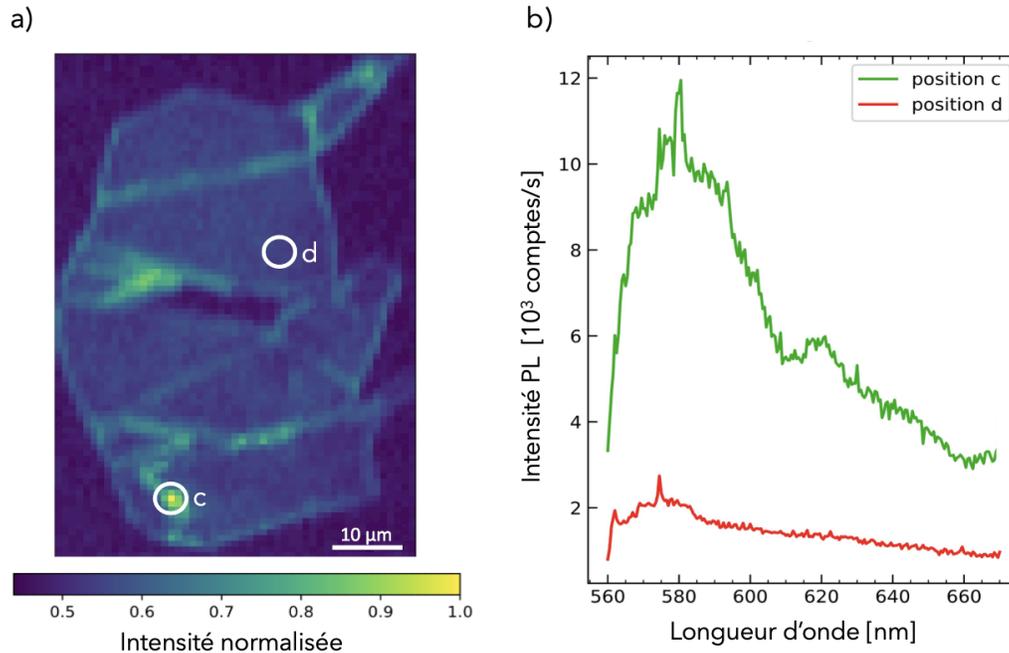


FIGURE 3.2 – a) Cartographie de la PL normalisée obtenue avec un filtre passe haut à 550 nm. b) Spectre sur un point chaud de PL à la position **c** et spectre d’une région moins lumineuse à la position **d** pour un échantillon ayant été recuit pendant 2h à 1000°C avec une dose de carbone de 10^{12} ions/cm². La pompe laser utilisée est de 24 mW en continu à 532 nm.

Comme il est visible sur les figures 3.1 et 3.2, la distribution de la PL est très similaire entre les deux échantillons. Les différentes allures entre les deux spectres issus de points chauds (**a** et **c**) peuvent être expliquées par la présence de défauts de différentes natures sur les deux échantillons. On remarque aussi que les défauts visibles sur les échantillons sont hautement concentrés sur les bords, ce qui corrobore l’idée que les bords des échantillons comportent plus de liaisons pendantes et ainsi des défauts luminescents d’une plus haute intensité [43]. Une autre explication derrière la concentration des défauts sur les bords serait aussi le fait que, comme la littérature le suggère, le recuit thermique à 1000 °C ferait migrer les défauts (notamment les lacunes) présents sur l’échantillon [53] jusqu’à ce qu’ils s’accumulent sur ses bords, où ils atteignent un état stable. Ce résultat de défauts sur les côtés des flocons de hBN ne coïncide pas avec les objectifs du projet pour lequel il serait nécessaire de générer des défauts localisés à l’intérieur du flocon afin de permettre leur étude optoélectronique. Les points chauds observés sont d’une taille non-limitée par la résolution du système,

ce qui porte à croire que ce sont des amas de défauts et non des défauts ponctuels. Enfin, comme l'intensité des pics de PL ainsi que leurs caractéristiques spectrales sont très similaires entre les deux échantillons, il est déduit que l'étape cruciale générant les pics de PL observés est le recuit thermique et non l'implantation de carbone. Une raison pouvant expliquer la faible différence entre les échantillons implantés et non-implantés au carbone serait l'angle auquel le faisceau d'ion entre en contact avec l'échantillon. En effet, comme les flocons de hBN sont très minces, la section efficace pour laquelle les ions interagissent avec le hBN est relativement faible. Il serait donc possible qu'une modification de l'angle entre le faisceau et l'échantillon augmente l'interaction des ions avec l'échantillon et donne des résultats plus intéressants. Il est important de noter que ces résultats ont été obtenus sur un montage de μ -PL en plein développement et qu'il est possible que ces échantillons, si réanalysés, révéleraient des défauts isolés (avec un balayage en champ large) dont le temps de vie et la fonction d'auto-corrélation pourraient être mesurées, comme ce sont des instruments qui n'étaient pas disponibles sur le montage lors de la prise des mesures présentées ici. Malheureusement, comme les échantillons se sont dégradés dans le temps, ces mesures n'ont pu être reproduites avec le nouveau montage.

3.2 Procédé de recuits thermiques

Plusieurs recuits thermiques dans des atmosphères gazeuses différentes ont été effectués. Comme l'article de référence [4] le suggérait, un recuit thermique de 4 heures sous O_2 a été exécuté. Le résultat est exposé à la figure 3.3, on peut y remarquer que le recuit a visiblement affecté la surface de l'échantillon.

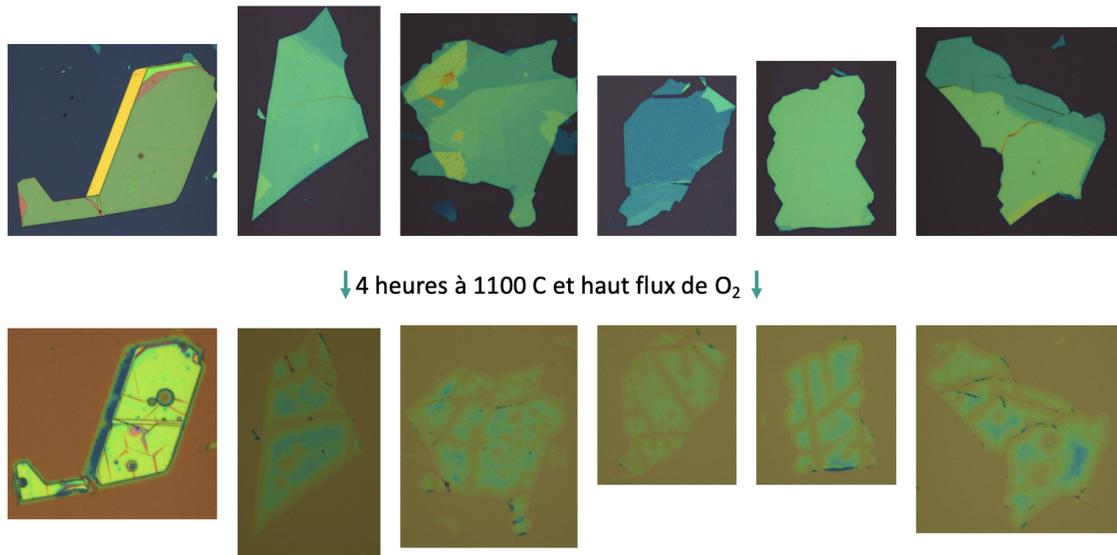


FIGURE 3.3 – Images obtenues au microscope à lumière blanche de flocons de hBN recuit thermiquement pendant 4 heures sous une atmosphère d’oxygène. On y voit au travers d’un changement de couleur et de forme qu’une substance a été déposée sur le substrat et les flocons de hBN.

On sait, de par une mesure de profilométrie présentée en annexe 4.2, que le traitement a déposé une couche sur l’échantillon dont la nature n’a pas été déterminée. La provenance de ce dépôt n’a pas été élucidée. Une possibilité est que l’oxygène vienne oxyder la surface de l’échantillon. Une autre possibilité est que la très haute température du recuit vaporise une espèce atomique présente dans l’environnement du recuit, soit la nacelle dans laquelle est installé l’échantillon ou même le tube de quartz. Bref, cette expérience a motivé davantage de rigueur dans le contrôle des conditions expérimentales des recuits thermiques pour lesquels les traitements subséquents ont été faits avec un tube de quartz lavé préalablement et sans la nacelle, avec l’échantillon placé directement sur le tube de quartz.

Pour poursuivre l’étude des méthodes utilisant des recuits thermiques, une des méthodes permettant la création d’une plus faible densité d’émetteurs [4] a été essayée. Cette méthode requiert un recuit thermique à 1000 °C pendant 2h sous atmosphère d’argon. Ce recuit a été appliqué sur divers échantillons. Il a été constaté que la méthode génère des défauts ponctuels, difficiles à localiser, mais présents sur la

surface et non sur les bordures des flocons de hBN. C'est avec un échantillon ayant subi ce recuit qu'ont pu être prises les mesures de défauts localisés sur les échantillons de hBN à 1 μm de résolution dont les spectres en PL donnent un pic d'une largeur à mi-hauteur inférieure à 5 nm visibles à la figure 3.4. Ensuite, une étude du comportement des défauts de ces échantillons en fonction de la température a été complétée. On note à la figure 3.5 un élargissement spectral drastique à 40 K. Une étude de la PL en fonction de la puissance de pompe optique a aussi été réalisée et est présentée à la figure ?? . De surcroît, des mesures de temps de vie des états des défauts sont visibles à la figure 3.6 sous la forme d'histogramme de comptes de photons.

3.2.1 Imagerie des défauts ponctuels

Un objectif principal des efforts expérimentaux du projet était de parvenir à imager les défauts luminescents dans le hBN afin de les localiser et de les caractériser avec une combinaison de diverses méthodes (comptes moyens sur les APDs, spectroscopie, mesure de temps de vie, auto-corrélation, etc...). Une telle mesure a été obtenue et est présentée à la figure 3.4. D'abord, un flocon de hBN a été repéré avec l'aide de la caméra CMOS et de la lumière blanche. Le faisceau laser a ensuite été balayé sur la surface du flocon, jusqu'à ce que l'on trouve en regardant le spectre avec le spectromètre CCD, un défaut luminescent, dont l'émission était dans une bande spectrale de 6.5 nm. Ces résultats sont présentés à la figure 3.4 c) et d). Deux régressions, avec une fonction de Voigt (combinaison d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne) et avec une lorentzienne ont été effectuées. La fonction de Voigt reproduit plus fidèlement les données expérimentales. La largeur à mi-hauteur du pic est extraite grâce à une formule tirée de [54] et donne une largeur de 6.5 nm. Le fait que les données correspondent mieux avec une fonction de Voigt qui est la combinaison d'un pic gaussien et lorentzien indique que le défaut comporte une composante d'élargissement gaussienne non-négligeable. Un élargissement gaussien est habituellement associé à un phénomène inhomogène souvent relié à de l'élargissement spectral [21] provenant de la fluctuation de l'environnement électrostatique du défaut, mais qui pourrait aussi être dû à la présence d'un ensemble d'émetteurs de longueur d'ondes similaires dans la région sondée.

Le défaut a été cartographié en utilisant un PMT installé dans la deuxième sortie optique du spectromètre avec des fentes d'entrée et de sortie ouvertes au maximum, créant ainsi un filtre d'une bande spectrale autour de 2 nm. Le réseau de diffraction du spectromètre a été ajusté itérativement autour de la longueur d'onde du défaut jusqu'à l'obtention du meilleur contraste possible. Le défaut a été localisé à 1 μm près, ce qui correspond à la limite de résolution du système d'imagerie. On remarque toutefois, encore à la figure 3.4, que le spectre de PL de ce défaut comporte un signal de fond important qui est d'ailleurs une des raisons contribuant à la difficulté qui a été rencontrée lors de la prise du même genre de mesures de cartographie avec une combinaison des APDs et des filtres interférentiels dont le filtrage est bien moins sélectif (± 2 nm avec le spectromètre et ± 10 nm avec les filtres interférentiels les plus étroits en longueur d'onde). Un des facteurs pouvant expliquer l'activation d'émetteurs luminescents par le simple recuit thermique est la migration des défauts intrinsèques dans les échantillons et leur activation pour laquelle la température du recuit doit être d'au moins 850 °C selon [53]. Il serait toutefois possible et intuitif qu'un recuit d'une telle température, pour cette durée, crée des défauts en plus d'activer ceux présents intrinsèquement. On peut d'ailleurs voir visuellement que la surface des échantillons a été grandement affectée à la figure 3.4 où les marques sombres sont apparues après le recuit thermique.

3.2.2 Mesures entre 5 K et 300 K

Des mesures à basse température permettent l'analyse de l'élargissement et du déplacement spectral des pics de PL. Elles donnent l'occasion d'observer une réduction de l'impact des phonons sur les raies spectrales au fur et à mesure de la diminution de la température.

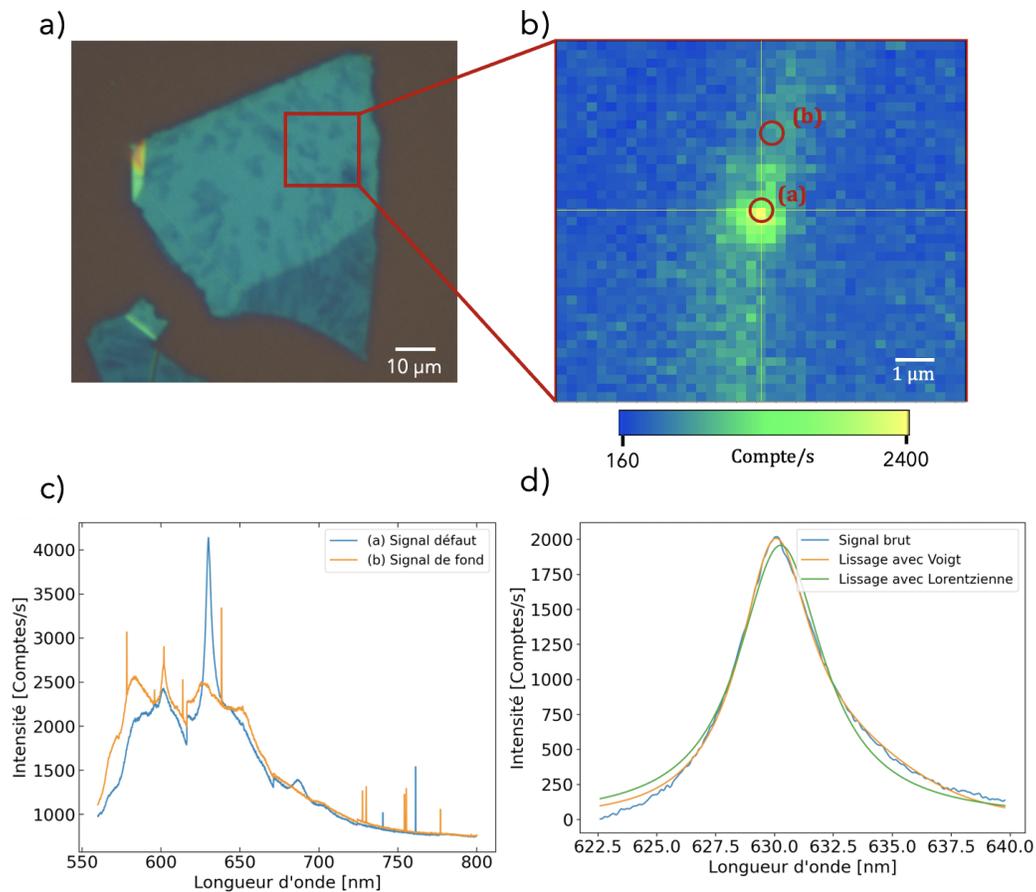


FIGURE 3.4 – En a), image prise au microscope d'un flocon de hBN, en b), Cartographie de la PL à 630 ± 2 nm d'une région d'intérêt et spectre du défaut localisé dans la PLmap. La sous-figure c) présente les spectres de la PL associée aux points (a) et (b) de la cartographie. En d), deux régressions sont visibles la courbe orange correspond à une fonction de Voigt alors que la courbe verte correspond à une lorentzienne. Ces mesures sont obtenues avec une pompe laser continue à 532 nm de 500 μW .

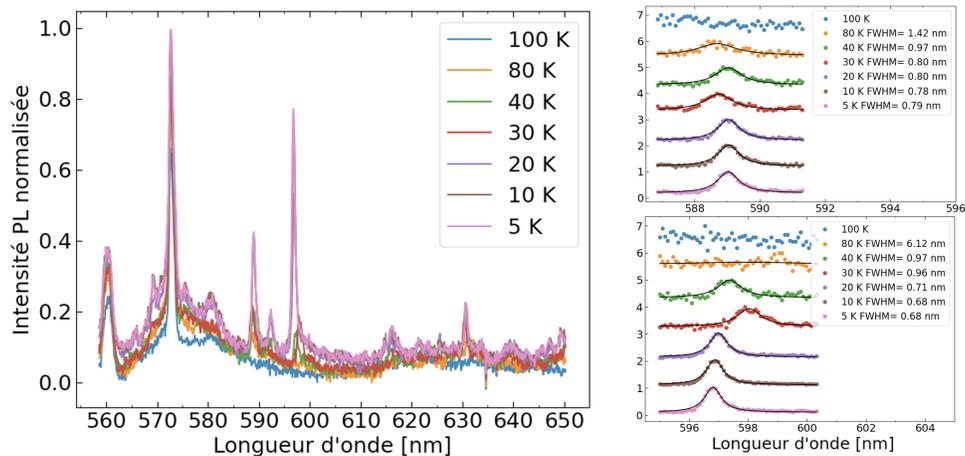


FIGURE 3.5 – Élargissement spectral de plusieurs défauts à basse température. On voit que leur comportement change drastiquement à 30 K, mais aussi que la position du maximum de PL fait une translation irrégulière vers le bleu dans le cas de l'émetteur à 589 nm et vers le rouge dans le cas de l'émetteur à 597 nm. Ces mesures sont obtenues avec une pompe laser continue à 530 nm de 23 μW .

On voit sur la figure 3.5 que le spectre des défauts est élargi significativement à 30 K, observation qui corrobore celle tirée de la littérature [21]. Bien que la question soit peu étudiée en raison des performances des SPEs du hBN à température ambiante, la littérature propose une interprétation du comportement des défauts à basse température qui explique l'élargissement des pics des défauts en fonction de la température [21]. En résumé, il y aurait deux sources d'élargissement pour les défauts : un élargissement inhomogène provenant de la fluctuation de l'environnement électrostatique du défaut indépendant de la température [55] qui persiste à très basse température ainsi qu'un élargissement homogène dépendant des phonons du matériau qui lui dépend de la température et qui se manifeste à partir de 40 K. On remarque aussi que le pic se déplace spectralement d'un nm et ce, vers le rouge et ensuite le bleu. Les fluctuations de l'environnement électrostatique pourraient expliquer ce phénomène comme elles peuvent déplacer les pics autant vers le rouge que le bleu. On voit aussi une forte diminution du signal de fond lors de la réduction de la température, ainsi que l'apparition de multiples pics de PL, supportant l'hypothèse que le fort signal de fond présent à température ambiante est dû à un ensemble de défauts moins lumineux que l'émetteur principal observé. Il a aussi été observé que des défauts semblant très lumineux à basse température s'éteignent complètement

lorsque l'on dépasse 100 K, ce qui limite leur analyse à la gamme de température de 5 K à 100 K. Ils serait donc intéressant d'étudier le comportement d'un défaut actif à température ambiante lorsque l'on réduit la température progressivement, pour obtenir l'évolution de 300 K à 5 K.

3.2.3 Temps de vie des défauts

Une mesure du temps de vie des défauts a été effectuée sur un autre flocon du même échantillon. Elle permet d'étudier l'évolution des populations des niveaux électroniques d'un système étudié. Les résultats présentés à la figure 3.6 démontrent que le système sondé prend un temps non-négligeable pour se désexciter. Le temps de vie obtenu pour la deuxième exponentielle du lissage biexponentiel est de 3.72 ns, ce qui est comparable à ce qui est obtenu dans d'autres expériences de la littérature (typiquement entre 2 à 4 ns [23]). Ces résultats ouvrent la voie à une caractérisation du temps de vie en fonction de la température de l'échantillon ainsi qu'en fonction de la puissance de pompe qui permettrait d'étudier les dynamiques entre les niveaux énergétiques des défauts ponctuels. Plusieurs explications peuvent justifier le fait que la régression ne suive pas une simple exponentielle. Il pourrait y avoir présence de deux défauts dans la région sondée comme certains articles de la littérature semblent le suggérer [56] [46]. Une exponentielle étirée considérant un ensemble de défauts serait un autre modèle pouvant expliquer une distribution d'émetteurs avec des temps de vie répartis selon une gaussienne.

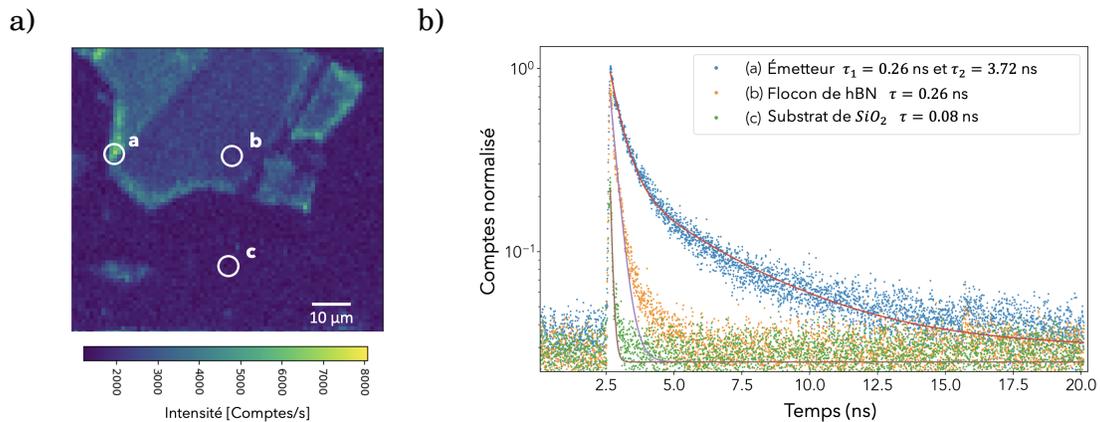


FIGURE 3.6 – a) Positions associées dans une cartographie de la PL prise avec un filtre à 590 ± 10 nm. b) Temps de vie des défauts luminescents dans le hBN pris avec le même filtre. Ces mesures sont obtenues avec le laser pulsé à 530 nm, à une puissance de $306 \mu\text{W}$ et un taux de répétition de 60 MHz. L'échantillon est à température ambiante pour les mesures.

3.2.4 Mesures d'auto-corrélation de photons

Des mesures d'auto-corrélation ont été effectuées avec et sans filtres interférentiels pour les émetteurs observés. Le graphique présenté à la figure 3.7 a été obtenu avec un filtre à 590 ± 10 nm en observant un défaut luminescent à 590 nm. Le résultat ne démontre pas d'anti-corrélation à délai nul. Cela peut être dû au fait que la PL qui en provient n'est pas suffisamment lumineuse par rapport au signal de fond provenant de l'échantillon pour pouvoir observer de l'anti-corrélation. Une autre raison possible de cet échec pourrait être un mauvais fonctionnement du système d'auto-corrélation qui n'a toujours pas permis l'obtention d'une mesure d'anti-corrélation convaincante. Ce mauvais fonctionnement pourrait être dû aux APDs utilisées dans les mesures présentées dans le présent travail, comme celles-ci comportaient une figure de bruit nettement supérieure à celle spécifiée par le fabricant (ces APDs ont maintenant été changées pour d'autres fonctionnant correctement).

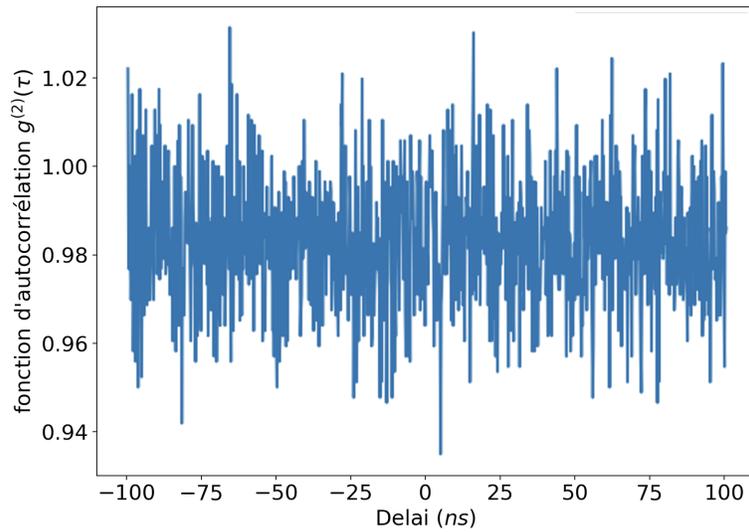


FIGURE 3.7 – Fonction d’auto-corrélation pour un défaut localisé sur le même échantillon que les derniers présentés, avec un filtre à 590 ± 10 nm et la pompe laser continue à 530 nm, à une puissance de $230 \mu\text{W}$.

3.2.5 Procédé d’irradiation par faisceau d’ions focalisés sur hBN-NIMS

Des mesures ont été prises sur les échantillons irradiées avec la méthode présentée à la figure 2.10. Avant tout, bien que la technique répliquée utilise un recuit thermique, il a été vérifié que l’échantillon ne comportait pas déjà des défauts dans les zones irradiées avant le recuit thermique. Les résultats visibles à la figure 3.8 démontrent un contraste entre la PL de la surface du hBN et celle du substrat de Si. Toutefois, le spectre obtenu sur un maximum localisé encerclé en vert s’étend sur une plage très large entre 550 nm et au delà de 700 nm sans pic bien défini. C’est à la lumière de ce résultat qu’un recuit thermique conforme aux directives de [5] a été fait sur l’échantillon. Le résultat du recuit thermique concorde partiellement avec ceux présentés dans l’article de référence. D’abord, comme pour l’article de la littérature, le recuit thermique a contribué à une atténuation du signal de PL large bande sur les zones irradiées qui, après recuit, sont beaucoup moins lumineuses que le reste du flocon de hBN. Toutefois, la PL observée dans les zones irradiées comporte un pic à près de 580 nm qui ne varie pas en intensité en fonction de la position. On peut même noter la grande ressemblance entre le spectre observé sur les zones irradiées et

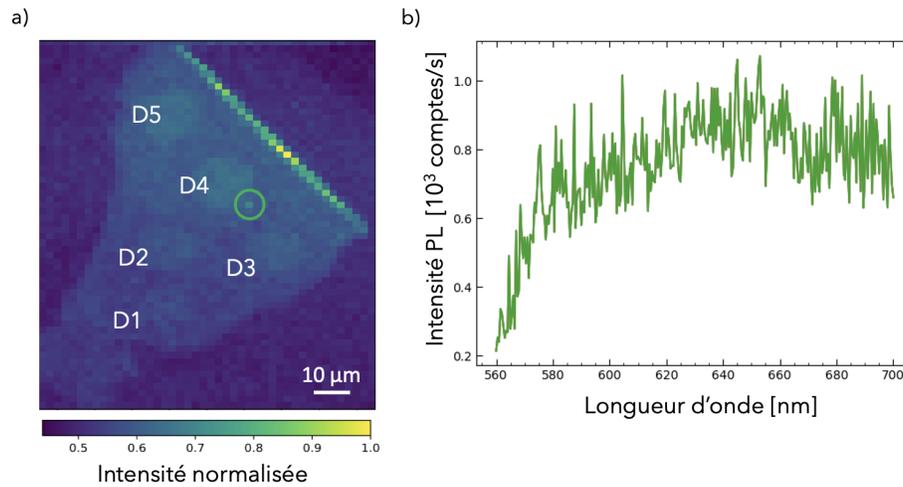


FIGURE 3.8 – Cartographie de la PL normalisée et spectre associé à un des points avec la plus haute intensité PL pour un échantillon traité avec un FIB sans recuit thermique. Ces mesures sont obtenues avec une pompe laser continue à 532 nm de 2.4 mW.

celui de l'émission Raman du hBN ayant suivi un processus de graphitisation tel que présenté dans l'article de référence [5]. Ce processus peut être considéré comme une création d'un ensemble de défauts faiblement luminescents sur la surface irradiée permettant d'atténuer la luminescence des défauts constituant le signal de fond. Ce résultat est tout de même intéressant comme il permet de déduire que l'irradiation FIB mène effectivement à une atténuation du signal de fond qui est limitant pour observer des défauts uniques avec le montage de HBT. Un facteur qui pourrait justifier le fait qu'il n'y ait pas d'émetteurs dans les zones irradiées serait qu'il se peut qu'il n'y avait simplement pas de défauts présents dans la zone irradiée avant le traitement FIB. En effet, lorsque des défauts ponctuels sont trouvés sur les flocons ayant subi un recuit thermique, ils ne sont pas très concentrés (2-3 par flocon de hBN). Il est ainsi plus que possible qu'il n'y ait simplement pas de défauts plus luminescents que ceux générés par la graphitisation présente dans les zones irradiées. En effet, l'article de référence [5] observe des défauts luminescents intenses autant dans les zones irradiées que sur le reste du flocon de hBN. Le traitement ne permet donc pas de créer des défauts fortement luminescents, mais plutôt d'en accentuer le contraste en créant des pièges et des centres non-radiatifs au travers de ce processus de graphitisation.

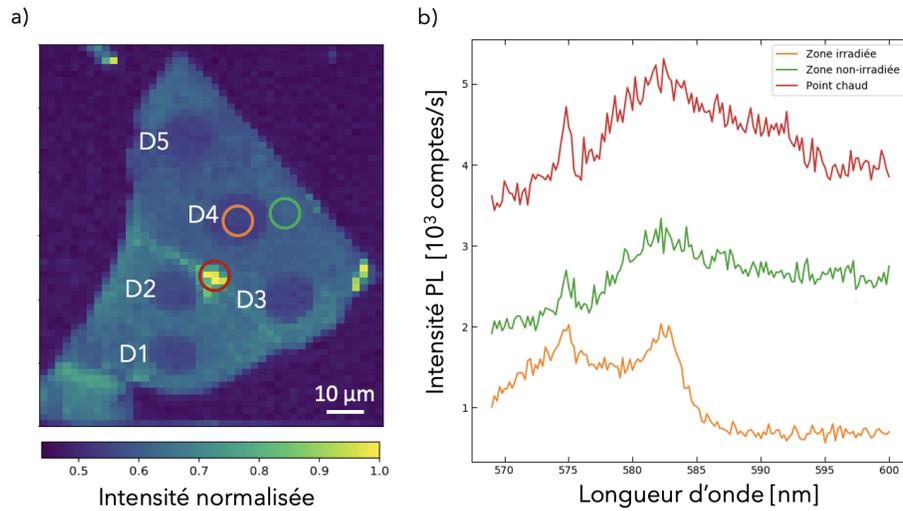


FIGURE 3.9 – Cartographie de la PL normalisée et spectre associé à un des points avec la plus haute intensité PL pour un échantillon traité avec un FIB et ensuite recuit thermiquement. Ces mesures sont obtenues avec une pompe laser continue à 532 nm de 2.4 mW.

3.3 Procédé de recuit thermique sur du hBN-CVD

Une autre source de hBN a été investiguée. Comme la revue de la littérature le suggère, le hBN-CVD comporte plus de défauts intrinsèques que le hBN-NIMS. Il est donc plausible qu'il puisse être plus facile d'y repérer les défauts uniques recherchés. Ainsi, un recuit thermique à 1000°C pendant 2h sous un atmosphère d'argon a été appliqué sur l'échantillon pour comparer les résultats pour le même traitement que celui qui a eu le plus de succès sur le hBN-NIMS.

3.3.1 Imagerie à large champ

Il a été remarqué au cours des mesures sur cet échantillon que la caméra CMOS utilisée pour l'imagerie avec la lumière blanche pouvait aussi servir à l'imagerie à large champ en défocalisant faiblement le faisceau laser dirigé sur le matériau et en faisant passer la PL par un filtre passe haut à 550 nm. On peut voir à la figure

3.10 deux images extraites de vidéos acquis avec la caméra qui sont disponibles sur le serveur du laboratoire.

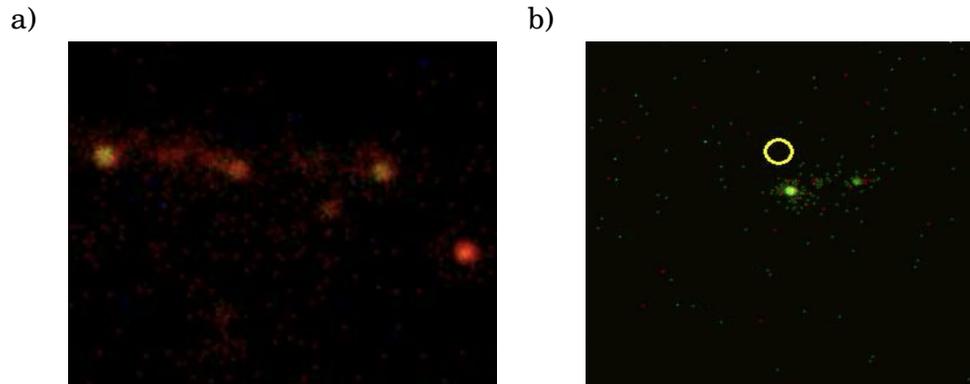


FIGURE 3.10 – Imagerie à large champ de défauts dans le hBN CVD obtenue avec une pompe laser continue à 530.8 nm de 2.3 mW défocalisée et un filtre passe haut à 550 nm.

Sur cette figure sont présentées des images extraites des vidéos pris avec la caméra sur un film mince de hBN. Un ensemble de défauts localisés sur un côté du flocon de hBN est visible en a) et un défaut isolé sur la surface du hBN en b). À noter que ces défauts, contrairement à ceux observés sur les flocons de hBN-NIMS, sont plus sensibles aux hautes puissances laser et ont tendance à perdre leur efficacité d'émission irréversiblement s'ils sont excités avec une trop haute puissance laser pendant trop longtemps. Remarquons que les couleurs des émetteurs sont différentes entre les deux images et qu'il est possible d'observer sur les spectres de ces émetteurs des longueurs d'ondes similaires à celles obtenues sur la caméra CMOS (rouge (630 nm) et vert (580 nm)), prouvant sa capacité à obtenir une estimation de la longueur d'onde que devrait avoir un émetteur observé.

3.3.2 Mesures d'auto-corrélation

Des mesures d'auto-corrélation de photons ont été effectuées avec l'échantillon de hBN-CVD et une faible anti-corrélation a pu être observée. En premier lieu, on peut voir sur le spectre présenté à la figure 3.11 que la bande spectrale d'émission de ce défaut est significativement plus large que celle des défauts présentés à la figure 3.4,

ce qui pourrait expliquer pourquoi il permet une mesure d'anti-corrélation. En effet, comme le signal est intégré par les APDs, un spectre d'une égale intensité, mais plus large spectralement donne un plus grand nombre de comptes lorsque intégré sur les APDs. La littérature présente d'ailleurs plusieurs exemples des défauts émetteurs de photons uniques à large bande [1] [3].

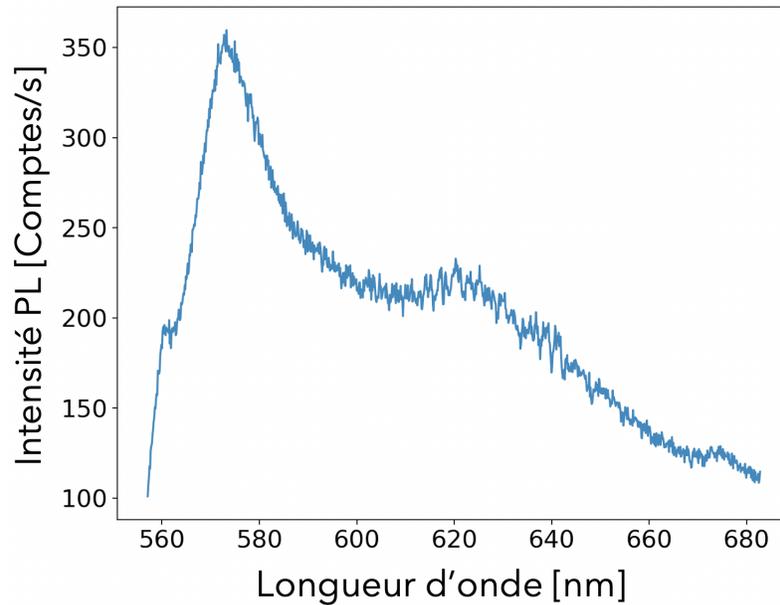


FIGURE 3.11 – Spectre du défaut observé avec une pompe laser continue à 530 nm de 230 μW .

Une cartographie de la PL qui a été obtenue est présentée à la figure 3.12. On peut y voir la présence de nombreux points chauds sur la surface du hBN. Toutefois, remarquons que la position à laquelle la mesure d'auto-corrélation a été prise, encadrée en blanc, n'est pas celle à laquelle il y a le point chaud le plus intense. Bien que le signal de PL y était nettement plus intense, aucune anti-corrélation n'a pu être observée sur les points les plus chauds. Cela est expliqué par le fait qu'il y a un trop grand nombre d'émetteurs présents pour qu'une réduction significative du taux de coïncidences puisse être observée (moins il y a d'émetteurs, plus $g^{(2)}(0)$ tend vers zéro).

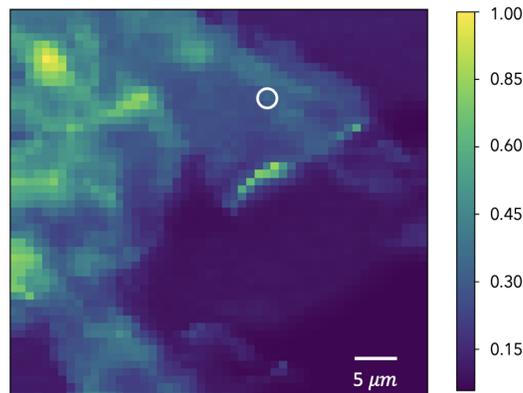


FIGURE 3.12 – Cartographie de la PL du flake de hBN-CVD étudié, la position où ont été prises les mesures d’anti-corrélation est encadrée en blanc. La mesure est obtenue avec une pompe laser continue à 530.8 nm et de 230 μW .

Une réduction de la fonction d’auto-corrélation à un délai nul entre les deux détecteurs se manifeste à la figure 3.13. Cela signifie qu’il y a un faible nombre d’émetteurs situés dans la zone sondée par le faisceau laser. À noter que le temps de vie extrait de la régression de la fonction d’auto-corrélation, qui est de 1.40 ns, ne correspond pas avec les temps de vies obtenus sur les échantillons de hBN-NIMS à la section 3.2.5, ce qui semble indiquer qu’ils sont localisés dans des environnements bien différents (présence de pièges non-radiatifs et/ou différents degrés de couplage aux phonons acoustiques). Malgré des résultats de réduction de corrélation encourageants, la fonction d’auto-corrélation est encore loin du 0.5 nécessaire pour qualifier ce défaut d’émetteur de photons uniques.

Toutefois, une correction possible, qui est présentée à la section 2.1.6 de la méthodologie, peut être appliquée. Celle-ci permet de tenir compte du signal de fond enregistré pour corriger la valeur du $g^{(2)}(\tau)$. Pour ce faire, la relation entre le signal de fond et l’émission provenant réellement de l’émetteur doit être déterminée. Une première méthode pour estimer ce signal de fond serait de considérer la région spectrale hors du pic de PL comme étant un signal de fond à compenser. Le résultat de cette correction est présenté à la figure 3.14, le nombre d’émetteurs présents est estimé à approximativement 3.44. Toutefois, il pourrait être avancé que cette approximation sous-estime le signal ne provenant pas du défaut comme la correction intègre seulement le signal entre 560 nm et 690 nm, alors que les APDs générant la fonction d’auto-corrélation

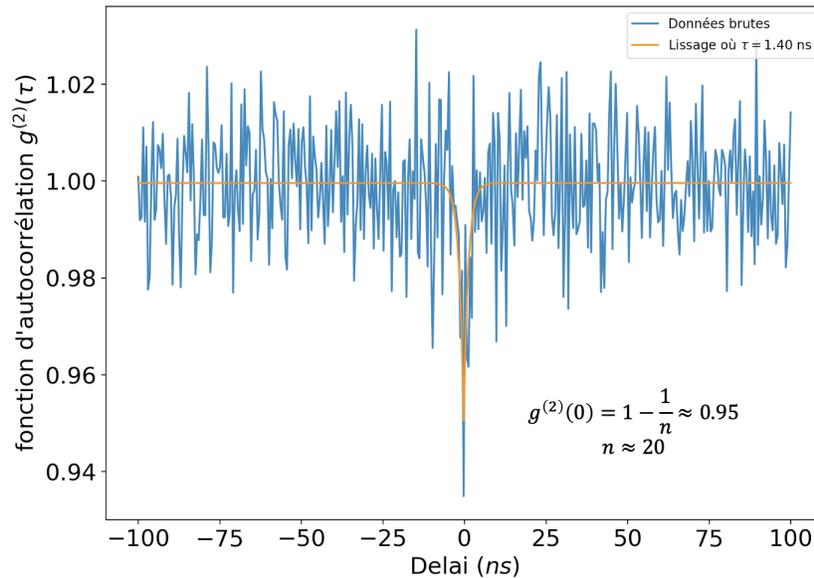


FIGURE 3.13 – Fonction d’auto-corrélation normalisée pour la région encadrée sur la figure 3.12 obtenue avec une pompe laser continue à 530.8 nm et de 230 μW , pour une mesure de 1 h. Le lissage en orange est effectué avec l’équation 2.2 et donne un temps de vie de 1.40 ns.

détectent de la lumière en haut de 690 nm (les APDs sont sensibles jusqu’à 1000 nm).

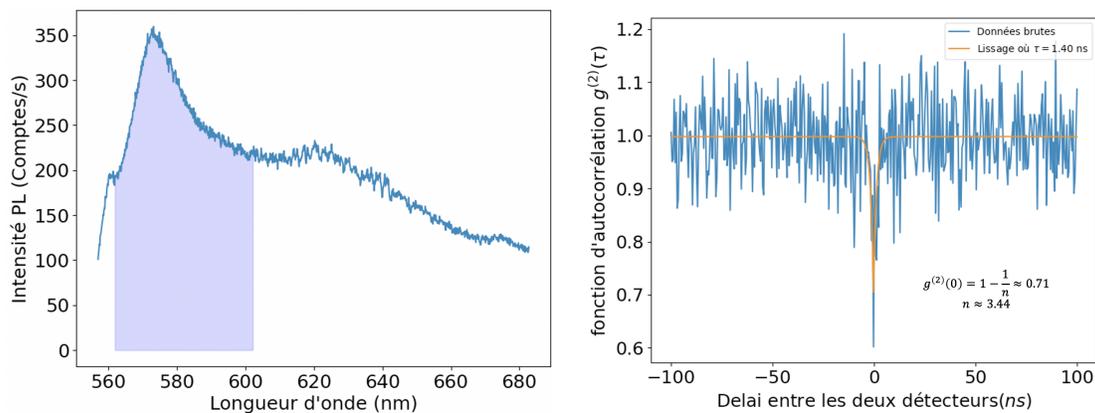


FIGURE 3.14 – Première méthode de soustraction du signal de fond, le nombre d’émetteur estimé se situe entre 3 et 4. Ici, $S = 81\,060$ comptes/s et $B = 119\,495$ comptes/s

Une autre méthode qui pourrait être considérée pour venir compenser pour le signal de fond est présentée à la figure 3.15. Elle estime la proportion du signal dans

la région de la ZPL que l'on peut considérer comme du signal de fond. Celle-ci permet d'approximer la fonction d'auto-corrélation qui serait obtenue si on parvenait à se débarrasser complètement du signal de fond.

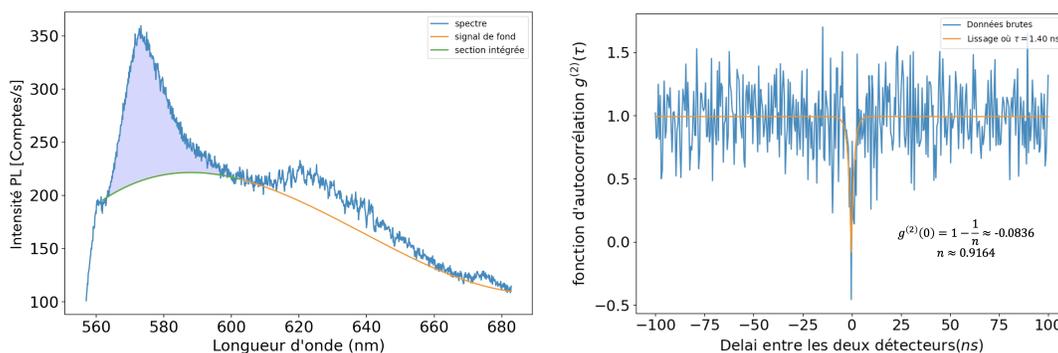


FIGURE 3.15 – Deuxième méthode de soustraction du signal de fond, le nombre d'émetteur estimé à l'unité. Ici, $S = 18\,516$ comptes/s et $B = 69\,107$ comptes/s

Le résultat d'un $g^{(2)}(0)$ faiblement négatif pourrait être justifié par deux explications possibles. D'abord, il est possible que le lissage appliqué sur le spectre d'émission pour estimer le signal de fond sur-estime la contribution de celui-ci. Une autre explication pouvant expliquer un $g^{(2)}(0)$ négatif serait le point aberrant très près du zéro délai associé à un artefact numérique qui reste à être corrigé dans la méthode de calcul de la fonction d'auto-corrélation. Sur une note finale positive, le fait que le $g^{(2)}(0)$ soit petit et très près de zéro indique que, dans des conditions idéales où le signal de fond venait à disparaître (grâce à un progrès dans la technique de fabrication) dans la région de la ZPL, il serait possible d'observer des défauts émetteurs de photons uniques.

Conclusion

L'objectif du projet était de créer des défauts ponctuels luminescents dans le hBN émettant des photons uniques. Pour réaliser cet objectif, deux sous-objectifs ont été poursuivis. Premièrement, le montage expérimental de μ -PL nécessaire aux mesures optiques à prendre pour caractériser les défauts ponctuels dans le hBN a dû être élaboré. Deuxièmement, plusieurs méthodes de création et d'ingénierie des défauts ont été testés pour les diverses sources de hBN à notre disposition. Ces tests ont permis de converger vers une méthode précise favorisant la présence d'une haute densité de défauts ponctuels émetteurs de photons uniques.

Le projet a significativement progressé par rapport à l'objectif de la conception du montage de μ -PL, alors que plusieurs modifications importantes ont successivement été amenées au montage expérimental (visible à la figure 2.5), afin de rendre son utilisation plus efficace et d'y ajouter des fonctionnalités. Une procédure de calibration en longueur d'onde et en intensité générique pour les spectromètres à caméra CCD a été conçue en se basant sur la littérature [57]. D'abord installés sur le montage de μ -PL, sont les positionneurs piézoélectriques permettant le déplacement du faisceau laser sur deux axes (plus le déplacement du point focal dans la 3^{ème} direction) rendant possible les mesures de cartographie et l'étude de régions spécifiques du matériau. Par la suite, des APDs ont été installées dans le bras de détection afin de prendre des mesures de cartographie de la PL, de temps de vie et de corrélation de photons sur les échantillons étudiés. Aussi, des programmes python ont été conçus afin de procéder à des routines de mesures combinant les multiples instruments de mesures maintenant disponibles pour analyser les échantillons.

Pour commencer, des échantillons implantés à une dose de carbone de 10^{12} ions/cm² dans du hBN-NIMS ont été préparés. Une étude comparative de leur photoluminescence vis-à-vis un échantillon n'ayant pas été implanté au carbone n'a révélé aucune différence notable avec la précision du montage utilisé à ce moment. Des défauts luminescents dans des échantillons de hBN-NIMS ont été créés avec succès par un recuit thermique de 2 heures à 1000 °C sous une atmosphère d'argon. Des mesures de défauts localisés sur les échantillons de hBN à 1 μ m de résolution ont été obtenus avec des spectres en photoluminescence localisés entre 570 nm et 650 nm, donnant une largeur à mi-hauteur d'en dessous de 5 nm. Ensuite, ces défauts ont été observés à basse température pour observer leur élargissement et décalage en longueur d'onde entre 5 K et 100 K. Un net élargissement à 30 K corroborant la littérature [21] indique que ces défauts sont semblables à ceux observés par d'autres groupes de recherche. Le temps de vie de ces défauts a été mesuré, le résultat de près de 4 ns concorde avec la littérature [23]. Les mesures d'auto-corrélation obtenues avec ces émetteurs n'ont pas donné d'anti-corrélation à délai nul. Ce résultat est en partie expliqué par le fort signal de fond dont on ne parvient pas à s'affranchir. Pour tenter de s'affranchir de ce bruit de fond, des échantillons ont été préparés en bombardant la surface avec différentes doses d'ions à l'aide d'un FIB. Une réduction de la PL a été observée dans les zones irradiées comparable à celle de la littérature [5]. Toutefois, aucun défaut ponctuel n'a pu être localisé dans les régions irradiées.

Une autre méthode pour créer des défauts luminescents a été étudiée, celle-ci utilisait du hBN-CVD sur lequel a été appliqué un recuit thermique de 2 heures à 1000 °C sous une atmosphère d'argon. Les défauts luminescents générés ont été observés avec de l'imagerie en champ large. On peut observer sur l'un d'entre eux une réduction de la fonction d'auto-corrélation à délai nul. Cette réduction peut être compensée pour le signal de fond et permet d'estimer le nombre d'émetteurs observés. De l'ingénierie des défauts supplémentaire est nécessaire pour réduire le signal de fond provenant de l'échantillon et véritablement utiliser les photons provenant de l'échantillon en tant que photon unique dans des applications réelles.

Plusieurs idées sont envisagées pour ce qui est de parvenir à obtenir des émetteurs de photons uniques d'une haute pureté d'émission dans le hBN. Une autre méthode

de création d'émetteurs avec beaucoup de potentiel a été repérée dans la littérature au cours de l'écriture du mémoire. Celle-ci utilise le faisceau d'électrons d'un microscope électronique pour créer des émetteurs localisés déterministiquement dans le domaine du visible [36]. Lorsque l'objectif d'obtenir des émetteurs de photons uniques déterministiquement localisés sera réalisé, plusieurs expériences très intéressantes seront rendues possibles. Par exemple, l'émission de photons provenant des défauts pourra être exaltée en les disposant sur des nano-piliers de silicium [24] [25] [26] ou près de structures métalliques générant des effets plasmoniques [22]. Aussi, il sera possible d'implanter ces défauts dans des guides d'ondes, soit fibrés ou sur Si afin de coupler les défauts entre eux et avec d'autres systèmes. Pour finir, un objectif novateur serait d'insérer ces émetteurs dans des hétérostructures composées de matériaux conducteurs, tels que le graphène, pour sonder les propriétés optoélectroniques de ces systèmes atomiques. Ces études auront pour but de stimuler électriquement l'émission des défauts ponctuels avec pour objectif de générer de l'électroluminescence de photons uniques, créant ainsi une diode électroluminescente quantique.

Chapitre 4

Annexe

4.1 hBN-NIMS sans traitement

Une mesure de cartographie de la PL, ainsi que le spectre de la PL d'un point chaud ont été obtenus pour un échantillon de hBN-NIMS avant le recuit thermique (voir la figure 4.1). Il est possible d'observer un faible contraste entre la surface de l'échantillon et le substrat. Une observation du spectre d'un point chaud permet de remarquer la présence des raies Raman du Si et du hBN mais aucune autre structure notable.

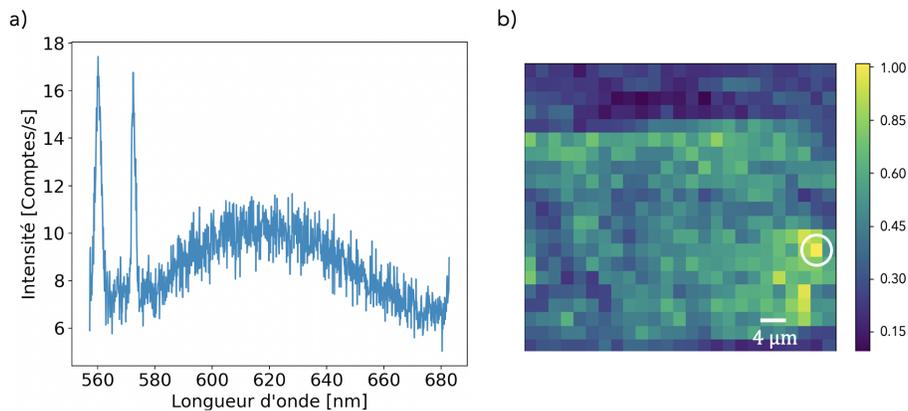


FIGURE 4.1 – En a), spectre de la PL pour la région encerclée en blanc sur la cartographie de la PL présentée en b). Un faisceau laser à 530.8 ns et une puissance de 23 mW est utilisée pour les mesures.

4.2 Mesure profilométrique

La figure 4.2 démontre que le recuit sous atmosphère d'O₂ a déposé de la matière sur le substrat. On peut même déduire que cette couche est d'une épaisseur de 80 nm.

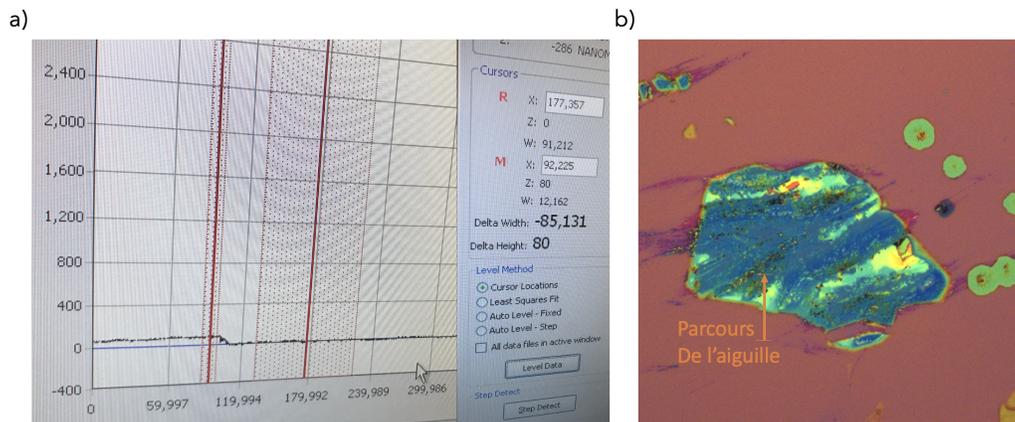


FIGURE 4.2 – En a), une différence de 80 nm est mesurée entre la surface du substrat et l'endroit où le flocon de hBN a été retiré. En b) est présentée une image acquise par microscopie optique d'un flocon de hBN ayant été retiré de la surface de l'échantillon. Une flèche orange montre le parcours qu'a suivi l'aiguille sur l'échantillon.

4.3 Isolation du montage optique contre le signal parasite

Les schémas techniques réalisés par Gabriel Laliberté pour l'isolateur des APDs et la cage optique sont présentés à la figure 4.3. C'est aussi Gabriel qui s'est chargé de l'assemblage des pièces imprimées et de la cage optique.

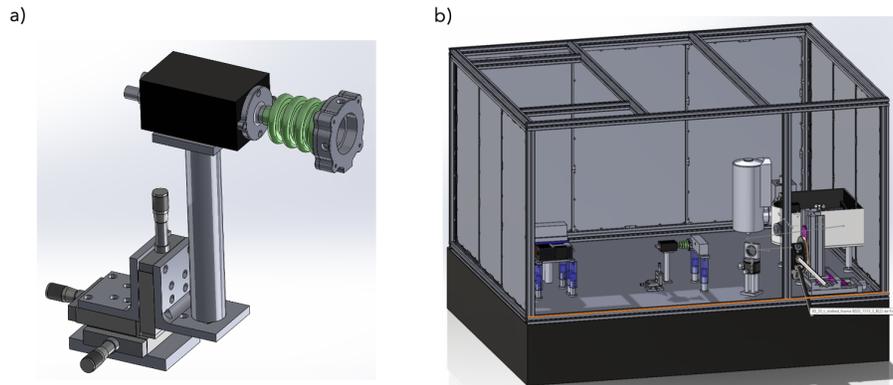


FIGURE 4.3 – a) Des supports imprimés en 3D permettent de tendre un tube de caoutchouc entre l'APD et la lentille. b) Des panneaux en métal anodisé glissent sur des rails en métal fixés à la table optique permettant d'ouvrir et de fermer rapidement les portes de la cage pour aller modifier le montage ou prendre des mesures.

4.4 Calibration des instruments du montage optique

4.4.1 Calibration en longueur d'onde

Une lampe au mercure a été utilisée pour calibrer la position centrale des réseaux en longueur d'onde [58]. Une formule considérant la géométrie du spectromètre a ensuite été utilisée pour ajuster la longueur d'onde des pixels autour du pixel central en prenant en compte les dimensions et la géométrie du spectromètre [57].

$$\lambda_i = \frac{(\sin(\alpha_c) + \sin(\beta_{\lambda_i}))}{n} \cdot 10^6 \quad (4.1)$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta_c = \frac{D+sum}{2} \\ sum = 2 \arctan \left(10^{-6} \cdot n \cdot \lambda_c \frac{1}{2 \cos(D/2)} \right) \\ \alpha_c = \beta_c - D \\ HB_c = F \sin(\gamma) \\ L_h = F \cos(\gamma) \\ HB_{\lambda_i} = HB_c + P_w (P_i - P_c) \\ \beta_{\lambda_i} = \beta_c + \gamma - \arctan \left(\frac{HB_{\lambda_i}}{L_h} \right) \end{array} \right. \quad (4.2)$$

Où λ_c est la longueur d'onde du pixel central, F est la focale de la lentille d'entrée, P_w est la largeur de chaque pixel, P_i est le pixel dont on veut la longueur d'onde corrigée et P_c est le nombre du pixel central de la caméra.

4.4.2 Calibration de l'intensité en fonction de la réponse du système

La sensibilité de la caméra CCD est présentée à la figure 4.4. Elle a été obtenue par des mesures de calibration utilisant une lampe blanche Thorlab calibrée. Cette lampe blanche émet spectre de corps noir dont l'équation est $I_{lampe}(\lambda) = \frac{(2hc/\lambda)^3}{c^2 \exp(hc/k_B \lambda T) - 1}$. Dans le cas de cette lampe, elle émet à une température de 3400 K. On obtient donc réponse normalisée du système par rapport aux réponses du spectromètre des composants optiques et du détecteur :

$$R(\lambda) = |S_{mesuré}(\lambda)/I_{lampe}(\lambda)|_{norm} \quad (4.3)$$

Où $S_{mesuré}(\lambda)$ est la réponse du système obtenue par la mesures de la lumière blanche par le spectromètre utilisé.

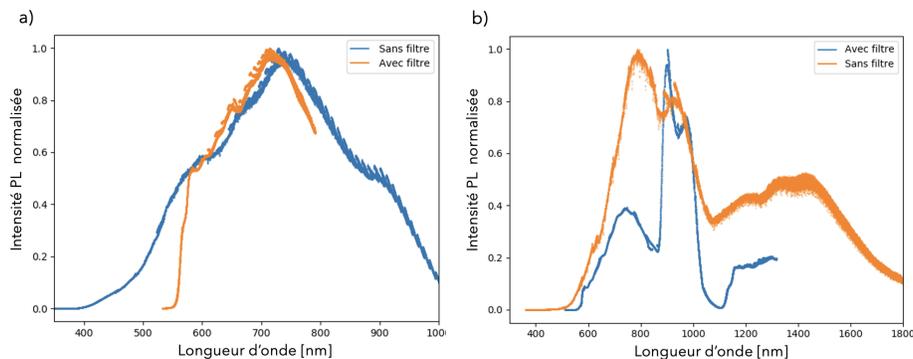


FIGURE 4.4 – a) Sensibilité du réseau 1 pour la caméra CCD Symphony. b) Sensibilité du réseau 2 pour cette même caméra. Les deux graphiques présentent en bleu la sensibilité sans le filtre passe-haut à 550 nm et en orange avec le filtre.

4.4.3 Calibration du déplacement du faisceau laser

En considérant la méthode utilisée pour la cartographie de la photoluminescence, une question technique s'impose. D'abord, on se demande à quel déplacement du faisceau laser correspond un déplacement des actuateurs piezoélectriques. Heureusement, une réponse peut rapidement être trouvée à la question en utilisant un échantillon

dont on connaît les dimensions telles que l'électrode métallique présentée à la figure 4.5 dont on a obtenu les dimensions avec une observation au microscope à lumière blanche.

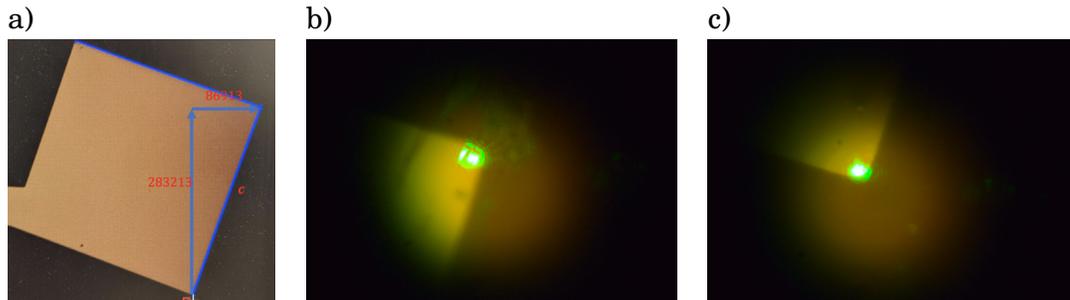


FIGURE 4.5 – En a) on peut voir une photo prise au microscope à lumière blanche de l'électrode utilisée afin de calibrer le déplacement du faisceau laser. En b) et en c) on voit le faisceau laser au deux extrémités de l'électrode. La distance mesurée par le déplacement des actuateurs permet de déduire la longueur c de l'électrode

Enfin, il est à noter que l'incertitude sur la calibration est en majorité expliquée par la largeur du faisceau obtenue par la méthode de la lame de rasoir. On note d'ailleurs que sur la figure, les faisceaux restent sur la surface de l'électrode, ce qui mène à sous-estimer les dimensions de l'électrode d'à peu près 2% ($2 \times 1 \mu\text{m}$), soit la différence estimée entre les déplacements des actuateurs et celui du faisceau laser sur l'échantillon. À noter aussi qu'il a été vérifié que les aberrations dues au déplacement du faisceau laser par rapport au centre optique de l'objectif sont imperceptibles à l'intérieur des mouvements de $200 \mu\text{m}$ de chaque côté du centre optique et négligeables pour au moins encore $400 \mu\text{m}$ de chaque côté, ce qui donne amplement de mouvements possibles pour faire des cartographies. En conclusion, on note que ces aberrations ne sont pas suffisamment significatifs pour venir justifier une calibration des déplacements du système, surtout si on considère les faibles déplacements qui sont faits lors des mesures de cartographie.

4.4.4 Mesure de taille du faisceau laser

Une méthode bien connue pour mesurer la largeur d'un faisceau laser celle de la lame de rasoir [59]. Cette mesure nous informe sur la résolution que l'on peut atteindre lors d'un balayage du faisceau.

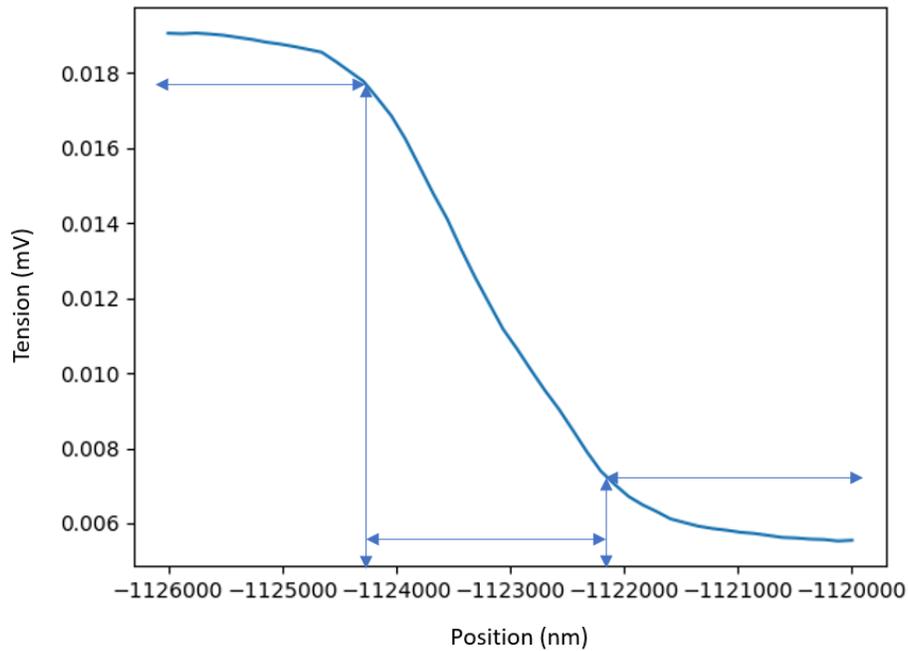


FIGURE 4.6 – On voit ici le passage du faisceau entre une électrode métallique réfléchissante et un substrat d'oxyde de silicium

Une équation simplifiée (tirée de [59]) nous permet de mesurer la largeur du faisceau à partir du profil de réflexion obtenu à la figure 4.6. La taille du faisceau (w) est définie par l'équation $w = 0,7803d$ où d est la distance entre le point où on obtient 90% d'intensité et 10% d'intensité. Le résultat est obtenu numériquement à l'aide d'une interpolation entre les points de la figure 4.6 est de $2.1 \mu m$. La mesure prise a aussi permis d'affirmer que la minimisation du spot sur la caméra CCD correspond avec une maximisation de la résolution avec les APDs, ce qui simplifie grandement l'ajustement du système, nous évitant ainsi de faire la mesure de la lame de rasoir à chaque changement d'échantillon.

4.5 Actuateurs piézoélectriques

Il est fort intéressant de comprendre le fonctionnement des positionneurs utilisant les propriétés piézoélectriques des matériaux qui les composent (céramiques dans le cas du positionneur utilisé) afin de générer un déplacement à partir d'un champ électrique appliqué. Plus précisément, les positionneurs utilisés fonctionnent par la méthode « slip and stick » décrite à la figure 4.7 pour des grands déplacements et directement avec un ajustement de la tension pour les petits déplacements et le maintien de la position. De cette façon, ces actuateurs permettent des déplacements de l'ordre de grandeur de quelques cm limités par les dimensions des railles liant les positionneurs, mais surtout un maintien de la position à l'échelle de la centaine de nanomètres crucial pour les mesures de cartographie.

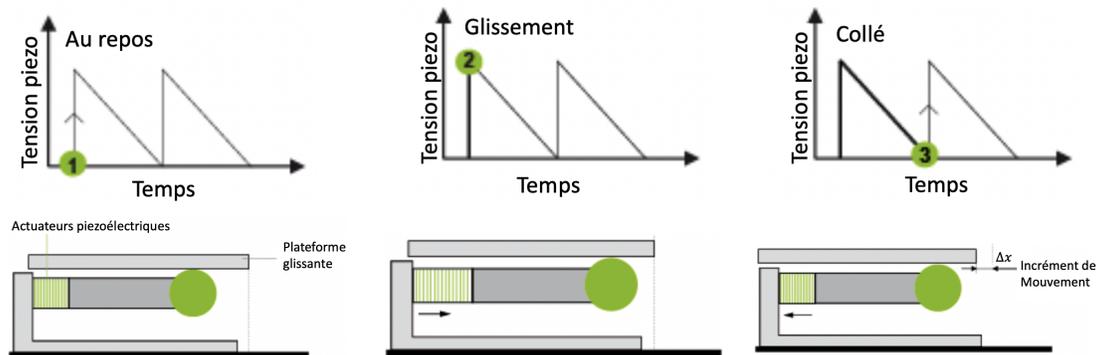


FIGURE 4.7 – Illustrations du fonctionnement par la force de friction (provenant du manuel d'utilisateur des actuateurs) : Lorsqu'une variation rapide de la tension appliquée sur le matériau piézoélectrique est appliquée, ceux-ci se déplacent en glissant sur la plateforme sans la faire bouger. La tension est ensuite réduite lentement dans un régime où la bille colle, permettant ainsi de bouger la plateforme de la distance désirée.

4.6 Ajustement du temps de mesure des APDs

Lors d'une mesure de balayage d'un paramètre combiné à une mesure dépendante, il faut s'assurer que la mesure est prise alors que le paramètre est constant et que le balayage est arrêté. Pour ce faire, des tests ont été faits avec divers temps d'intégration sur les APD. Il a été remarqué qu'il n'est pas nécessaire d'attendre très longtemps sur une position donnée pour obtenir une mesure fiable du nombre de comptes. En effet, une simple attente de 3 ms est suffisante pour obtenir une mesure du nombre de comptes, reste-t-il qu'on se doit, pour obtenir le nombre de compte à la

position réelle, et non à une moyenne de la position réelle et des positions précédentes, de fixer un temps d'attente de 3 fois (approximation du nombre d'Euler) le temps de mesure avant la mesure pour que le mouvement n'influence plus la valeur moyenne des comptes. Un élément aussi important est de fixer un temps d'attente plus grand pour les incréments de mesures où les actuateurs font un long déplacement pour revenir à la première valeur du déplacement en x (le programme python ne permet pas encore de faire des balayages sans ce long déplacement).

Bibliographie

- [1] Toan Trong Tran, Cameron Zachreson, Amanuel Michael Berhane, Kerem Bray, Russell Guy Sandstrom, Lu Hua Li, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Igor Aharonovich et Milos Toth. Quantum Emission from Defects in Single-Crystalline Hexagonal Boron Nitride. , 5 (2016). [cf. p. [iii](#), [7](#), [20](#), [56](#)]
- [2] F. Ferreira, A. J. Chaves, N. M. R. Peres et R. M. Ribeiro. Excitons in hexagonal boron nitride single-layer : a new platform for polaritonics in the ultraviolet. *Journal of the Optical Society of America B* **36**(3), 674 (2019). arXiv : 1807.06413. [cf. p. [viii](#), [12](#)]
- [3] Noah Mendelson, Dipankar Chugh, Jeffrey R. Reimers, Tin S. Cheng, Andreas Gottscholl, Hu Long, Christopher J. Mellor, Alex Zettl, Vladimir Dyakonov, Peter H. Beton, Sergei V. Novikov, Chennupati Jagadish, Hark Hoe Tan, Michael J. Ford, Milos Toth, Carlo Bradac et Igor Aharonovich. Identifying carbon as the source of visible single-photon emission from hexagonal boron nitride. *Nature Materials* **20**(3), 321–328 (2021). [cf. p. [ix](#), [13](#), [20](#), [37](#), [56](#)]
- [4] Yongliang Chen, Chi Li, Simon White, Milad Nonahal, Zai-Quan Xu, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Milos Toth, Toan Trong Tran et Igor Aharonovich. Generation of High-Density Quantum Emitters in High-Quality, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride. *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**(39), 47283–47292 (2021). [cf. p. [ix](#), [20](#), [38](#), [44](#), [45](#)]
- [5] Gabriele Grosso, Hyowon Moon, Benjamin Lienhard, Sajid Ali, Dmitri K. Efetov, Marco M. Furchi, Pablo Jarillo-Herrero, Michael J. Ford, Igor Aharonovich et Dirk Englund. Tunable and high-purity room temperature single-photon emission from atomic defects in hexagonal boron nitride. *Nat. Commun.* **8**(1), 705 (2017). [cf. p. [ix](#), [7](#), [20](#), [39](#), [52](#), [53](#), [61](#)]
- [6] W. K. Wootters et W. H. Zurek. A single quantum cannot be cloned. *Nature* **299**(5886), 802–803 (1982). Number : 5886 Publisher : Nature Publishing Group. [cf. p. [2](#)]
- [7] Anocha Yimsiriwattana et Samuel J. Lomonaco Jr. Distributed quantum computing : A distributed Shor algorithm. 360, (2004). arXiv :quant-ph/0403146. [cf. p. [3](#)]

- [8] Stefan Scheel. Single-photon sources—an introduction. *Journal of Modern Optics* **56(2-3)**, 141–160 (2009). [cf. p. 3, 5, 26]
- [9] Stefan Kück, Marco López, Helmuth Hofer, Hristina Georgieva, Justus Christinck, Beatrice Rodiek, Geiland Porrovecchio, Marek Šmid, Stephan Götzinger, Christoph Becher, Philipp Fuchs, Pietro Lombardi, Costanza Toninelli, Marco Trapuzzano, Maja Colautti, Giancarlo Margheri, Ivo Pietro Degiovanni, Paolo Traina, Sven Rodt et Stephan Reitzenstein. Single photon sources for quantum radiometry : a brief review about the current state-of-the-art. *Applied Physics B* **128(2)**, 28 (2022). [cf. p. 3]
- [10] Artem Vakhitov, Vadim Makarov et Dag R. Hjelme. Large pulse attack as a method of conventional optical eavesdropping in quantum cryptography. *Journal of Modern Optics* **48(13)**, 2023–2038 (2001). Publisher : Taylor & Francis _eprint : <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/09500340108240904>. [cf. p. 4]
- [11] John F. Clauser. Experimental distinction between the quantum and classical field-theoretic predictions for the photoelectric effect. *Phys. Rev. D* **9(4)**, 853–860 (1974). Publisher : American Physical Society. [cf. p. 5]
- [12] C. Monroe, D. M. Meekhof, B. E. King et D. J. Wineland. A “Schrödinger Cat” Superposition State of an Atom. *Science* **272(5265)**, 1131–1136 (1996). Publisher : American Association for the Advancement of Science. [cf. p. 5]
- [13] M. Brune, F. Schmidt-Kaler, A. Maali, J. Dreyer, E. Hagley, J. M. Raimond et S. Haroche. Quantum Rabi Oscillation : A Direct Test of Field Quantization in a Cavity. *Phys. Rev. Lett.* **76(11)**, 1800–1803 (1996). Publisher : American Physical Society. [cf. p. 5]
- [14] M. A. Rowe, D. Kielpinski, V. Meyer, C. A. Sackett, W. M. Itano, C. Monroe et D. J. Wineland. Experimental violation of a Bell’s inequality with efficient detection. *Nature* **409(6822)**, 791–794 (2001). [cf. p. 5]
- [15] Charles Santori, Matthew Pelton, Glenn Solomon, Yseulte Dale et Yoshihisa Yamamoto. Triggered Single Photons from a Quantum Dot. *Phys. Rev. Lett.* **86(8)**, 1502–1505 (2001). Publisher : American Physical Society. [cf. p. 6]
- [16] Stefan Strauf, Nick G. Stoltz, Matthew T. Rakher, Larry A. Coldren, Pierre M. Petroff et Dirk Bouwmeester. High-frequency single-photon source with polarization control. *Nature Photonics* **1(12)**, 704–708 (2007). Number : 12 Publisher : Nature Publishing Group. [cf. p. 6]
- [17] Shuo Sun, Hyochul Kim, Glenn S. Solomon et Edo Waks. A quantum phase switch between a single solid-state spin and a photon. *Nature Nanotechnology* **11(6)**, 539–544 (2016). [cf. p. 6]
- [18] Paweł Holewa, Aurimas Sakanas, Ugur M. Gür, Paweł Mrowiński, Alexander Huck, Bi-Ying Wang, Anna Musiał, Kresten Yvind, Niels Gregersen, Marcin Syperek et Elizaveta Semenova. Bright Quantum Dot Single-Photon Emitters

- at Telecom Bands Heterogeneously Integrated on Si. *ACS Photonics* **9**(7), 2273–2279 (2022). Publisher : American Chemical Society. [cf. p. 6]
- [19] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi et Hisao Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials* **3**(6), 404–409 (2004). Number : 6 Publisher : Nature Publishing Group. [cf. p. 7]
- [20] Fariah Hayee, Leo Yu, Jingyuan Linda Zhang, Christopher J. Ciccarino, Minh Nguyen, Ann F. Marshall, Igor Aharonovich, Jelena Vučković, Prineha Narang, Tony F. Heinz et Jennifer A. Dionne. Revealing multiple classes of stable quantum emitters in hexagonal boron nitride with correlated optical and electron microscopy. *Nature Materials* **19**(5), 534–539 (2020). [cf. p. 7]
- [21] Hamidreza Akbari, Wei-Hsiang Lin, Benjamin Vest, Pankaj K. Jha et Harry A. Atwater. Temperature-dependent Spectral Emission of Hexagonal Boron Nitride Quantum Emitters on Conductive and Dielectric Substrates. *Phys. Rev. Appl.* **15**(1), 014036 (2021). [cf. p. 7, 46, 49, 61]
- [22] Noah Mendelson, Ritika Ritika, Mehran Kianinia, John Scott, Sejeong Kim, Johannes E. Fröch, Camilla Gazzana, Mika Westerhausen, Licheng Xiao, Seyed Sepehr Mohajerani, Stefan Strauf, Milos Toth, Igor Aharonovich et Zai-Quan Xu. Coupling Spin Defects in a Layered Material to Nanoscale Plasmonic Cavities. *Advanced Materials* **34**(1), 2106046 (2022). _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.202106046>. [cf. p. 7, 62]
- [23] Stefania Castelletto, Faraz A Inam, Shin-ichiro Sato et Alberto Boretti. Hexagonal boron nitride : a review of the emerging material platform for single-photon sources and the spin–photon interface. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **11**, 740–769 (2020). [cf. p. 7, 16, 27, 50, 61]
- [24] Nicholas V. Proscia, Zav Shotan, Harishankar Jayakumar, Prithvi Reddy, Charles Cohen, Michael Dollar, Audrius Alkauskas, Marcus Doherty, Carlos A. Meriles et Vinod M. Menon. Near-deterministic activation of room-temperature quantum emitters in hexagonal boron nitride. *Optica* **5**(9), 1128 (2018). [cf. p. 8, 62]
- [25] Chi Li, Noah Mendelson, Ritika Ritika, YongLiang Chen, Zai-Quan Xu, Milos Toth et Igor Aharonovich. Scalable and Deterministic Fabrication of Quantum Emitter Arrays from Hexagonal Boron Nitride. *Nano Letters* **21**(8), 3626–3632 (2021). [cf. p. 8, 62]
- [26] Chao Zhang, Zhiyuan Shi, Tianru Wu et Xiaoming Xie. Microstructure Engineering of Hexagonal Boron Nitride for Single-Photon Emitter Applications. *Advanced Optical Materials* **n/a**(n/a), 2200207. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adom.202200207>. [cf. p. 8, 62]
- [27] C. Elias, P. Valvin, T. Peline, A. Summerfield, C. J. Mellor, T. S. Cheng, L. Eaves, C. T. Foxon, P. H. Beton, S. V. Novikov, B. Gil et G. Cassabois. Direct band-gap crossover in epitaxial monolayer boron nitride. *Nat. Commun.* **10**(1), 2639 (2019). Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group. [cf. p. 11]

- [28] Matthew Yankowitz, Qiong Ma, Pablo Jarillo-Herrero et Brian J. LeRoy. van der Waals heterostructures combining graphene and hexagonal boron nitride. *Nature Reviews Physics* **1**(2), 112–125 (2019). Number : 2 Publisher : Nature Publishing Group. [cf. p. 11]
- [29] Mark E. Turiansky, Audrius Alkauskas, Lee C. Bassett et Chris G. Van de Walle. Dangling Bonds in Hexagonal Boron Nitride as Single-Photon Emitters. *Phys. Rev. Lett.* **123**(12), 127401 (2019). [cf. p. 13, 18]
- [30] S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M.C. de Castilho et F. de Brito Mota. Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer. *The European Physical Journal B* **67**(4), 507–512 (2009). [cf. p. 13]
- [31] L. Weston, D. Wickramaratne, M. Mackoito, A. Alkauskas et C. G. Van de Walle. Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B* **97**(21), 214104 (2018). [cf. p. 13]
- [32] A. Dietrich, M. W. Doherty, I. Aharonovich et A. Kubanek. Solid-state single photon source with Fourier transform limited lines at room temperature. *Phys. Rev. B* **101**(8), 081401 (2020). [cf. p. 14]
- [33] C. K. Hong, Z. Y. Ou et L. Mandel. Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference. *Phys. Rev. Lett.* **59**(18), 2044–2046 (1987). Publisher : American Physical Society. [cf. p. 15]
- [34] Sonia Buckley, Kelley Rivoire et Jelena Vučković. Engineered quantum dot single-photon sources. *Reports on Progress in Physics* **75**(12), 126503 (2012). Publisher : IOP Publishing. [cf. p. 15, 16]
- [35] Hanh Ngoc My Duong, Minh Anh Phan Nguyen, Mehran Kianinia, Takeshi Ohshima, Hiroshi Abe, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, James H. Edgar, Igor Aharonovich et Milos Toth. Effects of High-Energy Electron Irradiation on Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride. *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**(29), 24886–24891 (2018). [cf. p. 18, 20]
- [36] Anand Kumar, Chanaprom Cholsuk, Ashkan Zand, Mohammad N. Mishuk, Tjorben Matthes, Falk Eilenberger, Sujin Suwanna et Tobias Vogl. Localized creation of yellow single photon emitting carbon complexes in hexagonal boron nitride, (2022). arXiv :2208.13488 [cond-mat, physics :physics, physics :quant-ph]. [cf. p. 18, 62]
- [37] Sumin Choi, Toan Trong Tran, Christopher Elbadawi, Charlene Lobo, Xuewen Wang, Saulius Juodkazis, Gediminas Seniutinas, Milos Toth et Igor Aharonovich. Engineering and Localization of Quantum Emitters in Large Hexagonal Boron Nitride Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* , 7 (2016). [cf. p. 20]
- [38] Xingyu Gao, Siddhant Pandey, Mehran Kianinia, Jonghoon Ahn, Peng Ju, Igor Aharonovich, Niranjana Shivaram et Tongcang Li. Femtosecond Laser Writing of Spin Defects in Hexagonal Boron Nitride. *ACS Photonics* **8**(4), 994–1000 (2021). arXiv : 2012.03207. [cf. p. 20]

- [39] Songyan Hou, Muhammad Danang Birowosuto, Saleem Umar, Maurice Ange Anicet, Roland Yingjie Tay, Philippe Coquet, Beng Kang Tay, Hong Wang et Edwin Hang Tong Teo. Localized emission from laser-irradiated defects in 2D hexagonal boron nitride. *2D Materials* **5**(1), 015010 (2017). [cf. p. 20, 31]
- [40] Clarisse Fournier, Alexandre Plaud, Sébastien Roux, Aurélie Pierret, Michael Rosticher, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Stéphanie Buil, Xavier Quélin, Julien Barjon, Jean-Pierre Hermier et Aymeric Delteil. Position-controlled quantum emitters with reproducible emission wavelength in hexagonal boron nitride. *Nat. Commun.* **12**(1), 3779 (2021). arXiv : 2011.12224. [cf. p. 20]
- [41] Joshua Ziegler, Rachael Klaiss, Andrew Blaikie, David Miller, Viva R. Horowitz et Benjamín J. Alemán. Deterministic Quantum Emitter Formation in Hexagonal Boron Nitride via Controlled Edge Creation. *Nano Letters* **19**(3), 2121–2127 (2019). [cf. p. 20]
- [42] Mehran Kianinia, Simon White, Johannes E. Fröch, Carlo Bradac et Igor Aharonovich. Generation of Spin Defects in Hexagonal Boron Nitride. *ACS Photonics* **7**(8), 2147–2152 (2020). [cf. p. 20]
- [43] Evgenii Glushkov, Michal Macha, Esther Rath, Vytautas Navikas, Nathan Ronceray, Cheol Yeon Cheon, Ahmed Aqeel, Ahmet Avsar, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Ivan Shorubalko, Andras Kis, Georg Fantner et Aleksandra Radenovic. Engineering optically active defects in hexagonal boron nitride using focused ion beam and water. *arXiv:2107.02254 [cond-mat, physics:physics]* (2021). arXiv : 2107.02254. [cf. p. 20, 43]
- [44] Toan Trong Tran, Christopher Elbadawi, Daniel Totonjian, Charlene J. Lobo, Gabriele Grosso, Hyowon Moon, Dirk R. Englund, Michael J. Ford, Igor Aharonovich et Milos Toth. Robust Multicolor Single Photon Emission from Point Defects in Hexagonal Boron Nitride. *ACS Nano* **10**(8), 7331–7338 (2016). [cf. p. 20]
- [45] Tobias Vogl, Geoff Campbell, Ben C. Buchler, Yuerui Lu et Ping Koy Lam. Fabrication and deterministic transfer of high quality quantum emitter in hexagonal boron nitride. *ACS Photonics* **5**(6), 2305–2312 (2018). arXiv :1711.10246 [cond-mat, physics :quant-ph]. [cf. p. 20]
- [46] Yuhan Xiao, Haiying Yu, Hongyan Wang, Xingrui Zhu, Le Chen, Wei Gao, Caiyun Liu et Hong Yin. Defect engineering of hexagonal boron nitride nanosheets via hydrogen plasma irradiation. *Applied Surface Science* **593**, 153386 (2022). [cf. p. 20, 50]
- [47] Jean Comtet, Evgenii Glushkov, Vytautas Navikas, Jiandong Feng, Vitaliy Babenko, Stephan Hofmann, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi et Aleksandra Radenovic. Wide-Field Spectral Super-Resolution Mapping of Optically Active Defects in Hexagonal Boron Nitride. *Nano Letters* **19**(4), 2516–2523 (2019). Publisher : American Chemical Society. [cf. p. 20]
- [48] Xiaohui Xu, Zachariah O. Martin, Demid Sychev, Alexei S. Lagutchev, Yong P. Chen, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Vladimir M. Shalaev et Alexandra

- Boltasseva. Creating Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride Deterministically on Chip-Compatible Substrates. *Nano Letters* **21**(19), 8182–8189 (2021). Publisher : American Chemical Society. [cf. p. 20]
- [49] Rosa Brouri, Alexios Beveratos, Jean-Philippe Poizat et Philippe Grangier. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Optics Letters* **25**(17), 1294 (2000). [cf. p. 28]
- [50] Dheeraj Golla, Kanokporn Chattrakun, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Brian J. LeRoy et Arvinder Sandhu. Optical thickness determination of hexagonal boron nitride flakes. *Appl. Phys. Lett.* **102**(16), 161906 (2013). [cf. p. 28]
- [51] Paweł Borowicz, A Taube, Witold Rzodkiewicz, Mariusz Latek et S Gierałowska. Raman Spectra of High-Dielectric Layers Investigated with Micro-Raman Spectroscopy Comparison with Silicon Dioxide. *TheScientificWorldJournal* **2013**, 208081 (2013). [cf. p. 31]
- [52] Marie Krečmarová, Rodolfo Canet-Albiach, Hamid Pashaei-Adl, Setatira Gorji, Guillermo Muñoz-Matutano, Miloš Nesládek, Juan P. Martínez-Pastor et Juan F. Sánchez-Royo. Extrinsic Effects on the Optical Properties of Surface Color Defects Generated in Hexagonal Boron Nitride Nanosheets. *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**(38), 46105–46116 (2021). [cf. p. 31]
- [53] A. Zobelli, C. P. Ewels, A. Gloter et G. Seifert. Vacancy migration in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B* **75**(9), 094104 (2007). [cf. p. 43, 47]
- [54] E. E. Whiting. An empirical approximation to the Voigt profile. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **8**(6), 1379–1384 (1968). [cf. p. 46]
- [55] Zav Shotan, Harishankar Jayakumar, Christopher R. Consideine, Mažena Mackoito, Helmut Fedder, Jörg Wrachtrup, Audrius Alkauskas, Marcus W. Doherty, Vinod M. Menon et Carlos A. Meriles. Photoinduced Modification of Single-Photon Emitters in Hexagonal Boron Nitride. *ACS Photonics* **3**(12), 2490–2496 (2016). Publisher : American Chemical Society. [cf. p. 49]
- [56] Alexander Bommer et Christoph Becher. New insights into nonclassical light emission from defects in multi-layer hexagonal boron nitride. *Nanophotonics* **8**(11), 2041–2048 (2019). Publisher : De Gruyter. [cf. p. 50]
- [57] A. K. Gaigalas, Lili Wang, Hua-Jun He et Paul DeRose. Procedures for Wavelength Calibration and Spectral Response Correction of CCD Array Spectrometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **114**(4), 215–228 (2009). [cf. p. 60, 65]
- [58] Craig J. Sansonetti, Marc L. Salit et Joseph Reader. Wavelengths of spectral lines in mercury pencil lamps. *Applied Optics* **35**(1), 74 (1996). [cf. p. 65]
- [59] S. Kimura et C. Munakata. Method for measuring the spot size of a laser beam using a boundary-diffraction wave. *Optics Letters* **12**(8), 552 (1987). [cf. p. 67, 68]