



HAL
open science

Contrôle de l'émission optique de centres colorés individuels greffés sur des nanotubes de carbone par une micro-cavité fibrée

Antoine Borel

► **To cite this version:**

Antoine Borel. Contrôle de l'émission optique de centres colorés individuels greffés sur des nanotubes de carbone par une micro-cavité fibrée. Physique [physics]. Université Paris Cité, 2022. Français. NNT : 2022UNIP7250 . tel-04538130

HAL Id: tel-04538130

<https://hal.science/tel-04538130>

Submitted on 9 Apr 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Paris Cité

Ecole doctorale 564: Physique en Île-de-France

Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure UMR8023

Équipe Nano-Optique

Contrôle de l'émission optique de centres colorés individuels greffés sur des nanotubes de carbone par une micro-cavité fibrée

par Antoine BOREL

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par Christophe VOISIN

Présentée et soutenue publiquement le 13 octobre 2022

devant un jury composé de

Agnès MAÎTRE	Professeure (HDR)	Présidente	Sorbonne Université
Brahim LOUNIS	Professeur (HDR)	Rapporteur	Univ. de Bordeaux
Xavier MARIE	Professeur (HDR)	Rapporteur	INSA Toulouse
Anaïs DRÉAU	Chargée de recherche	Examinatrice	CNRS, L2C
Loïc LANCO	Maître de conférence (HDR)	Examineur	Univ. Paris Cité
Yannick CHASSAGNEUX	Chargé de recherche	Invité	CNRS, LPENS
Christophe VOISIN	Professeur (HDR)	Dir. De thèse	Univ. Paris Cité

Titre : Contrôle de l'émission optique de centres colorés individuels greffés sur des nanotubes de carbone par une micro-cavité fibrée

Résumé : Les sources de photons uniques sont la brique élémentaire pour la construction d'un réseau de télécommunication quantique. Elles doivent permettre d'émettre efficacement et sur-demande des photons uniques dans les bandes télécoms à température ambiante, tout en étant facilement intégrables et accordables. Les nanotubes de carbone semi-conducteurs sont des candidats intéressants car l'énergie des photons émis peut être choisie en sélectionnant leur diamètre. Ils ont cependant l'inconvénient de n'émettre des photons uniques qu'à température cryogénique et avec un faible rendement quantique. Ces dernières années, beaucoup d'attention a été portée au greffage covalent de fonctions chimiques à la surface des nanotubes permettant notamment l'émission de photons uniques à température ambiante et dans les bandes télécoms.

Dans un premier temps, afin de mieux saisir les mécanismes d'émission de photons de ces nanotubes greffés, des études de photoluminescence à température cryogénique ont été menées par imagerie hyper-spectrale super-résolue, par spectroscopie résolue en excitation et par corrélation d'intensité. Nous avons ainsi vérifié que l'environnement local de l'exciton piégé était responsable des multiples signatures dans l'absorption et l'émission de lumière de ce système.

Pour tirer pleinement parti du potentiel de ces émetteurs comme sources quantiques de lumière, nous les avons couplés à une micro-cavité Fabry-Pérot fibrée. Cette géométrie ouverte permet un maximum de souplesse pour obtenir l'accord spatial et spectral sur chaque émetteur. Elle permet de plus de comparer les propriétés d'un même nano-émetteur en espace libre et en cavité, pour une étude fine des effets d'électrodynamique quantique en cavité. Cette grande souplesse du dispositif nous a permis d'observer la reconfiguration de l'émission d'un émetteur isolé par l'effet Purcell grâce à des mesures spectroscopiques ou des mesures de temps de vie. Ainsi le taux d'émission des photons a pu être augmenté d'un facteur 30. En tirant profit de l'accordabilité de la cavité, nous avons pu vérifier les variations du facteur de Purcell et du couplage lumière-matière en fonction du volume de mode ainsi qu'un effet original de l'électrodynamique quantique en cavité : le couplage tripartite exciton/phonon/cavité.

Mots clefs : Électrodynamique quantique en cavité, Nanotube de carbone monoparoi, Micro-cavité fibrée, Source de photons uniques, Bandes télécoms, Excitons, Phonons

Title : Control of the optical emission of individual color centers grafted on carbon nanotubes with a fibered micro-cavity

Abstract : Single photon sources are one of the building blocks of a quantum telecommunication network. They are required to emit efficiently and on-demand indistinguishable single photons. From an application point of view, telecom band and room temperature emission as well as electrical injection are non negligible assets. Semi-conducting carbon nanotubes are interesting candidates as their emission energy can be tuned by selecting their diameter. However, they are single photon sources only at cryogenic temperature and exhibit a low quantum yield. The last past years, lots of attention were given to carbon nanotube covalent functionalization, allowing telecom band single photon emission at room temperature.

To better understand the photo-emission of these new grafted carbon nanotubes, photoluminescence studies at cryogenic temperature were first led, thanks to hyperspectral super-resolved imaging techniques, excitation resolved spectroscopy measurements and intensity correlation observations. We thus observed how the local environment was responsible for the multiples signatures in the absorption and emission processes.

To control the optical properties of these new objects, we coupled them to a fibered Fabry-Pérot micro-cavity. This open cavity allows large tuning over spatial and spectral matching to be adapted to each emitter. In addition it allows us to compare the optical properties of the very same emitter in free space and in cavity to study cavity quantum electrodynamics. The Purcell factor and the light-matter coupling were measured thanks to spectroscopic and lifetime measurements. A decay rate improved by a factor 30 was thus observed. Taking advantage of our cavity tunability, we verified the Purcell factor variations with the mode volume and observed an original cavity quantum electrodynamic effect : the coupling between exciton, phonons and cavity.

Keywords : Cavity quantum electrodynamics, Single walled carbon nanotube, Fibered micro-cavity, Single photon source, Telecom band, Excitons, Phonons

Remerciements

Une thèse c'est un peu un périple en mer avec ses tempêtes et ses moments d'accalmie. Le thésard est souvent sur le pont et se retrouve seul à hisser les voiles, mais autour de lui gravitent une constellation de personnes qui ont construit le navire, qui l'ont armé, qui l'ont doté de ses instruments, de ses cartes, de ses mâts, de ses voiles, de ses outils, de ses provisions aussi. Cette page pour ne pas les oublier et leur dire merci.

En premiers lieux je remercie Brahim Lounis et Xavier Marie pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon jury. Vos remarques et les discussions que nous avons eues ont été particulièrement enrichissantes. Je remercie Agnès Maître d'avoir présidé mon jury de thèse dont faisaient également parti Anaïs Dréau et Loïc Lanco. Merci à tous d'avoir été présents et pour les discussions que nous avons eues.

J'aimerais remercier Jean-Marc Berroir de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Physique de l'ENS dont j'ai pu profiter des infrastructures uniques. Merci aussi de m'avoir aidé à organiser une petite visite pour des lycéens de Mulhouse, tous frais lauréats des Olympiades nationales de Physique 2022.

Ce travail a été dirigé avec bienveillance par Christophe Voisin et Yannick Chassagneux qui forment en duo presque un orchestre entier. Christophe, je te suis reconnaissant de m'avoir proposé cette thèse dans ton équipe. J'ai vraiment pris beaucoup de plaisir à échanger avec toi tant sur la physique que sur des sujets de société. Ta capacité de synthèse des idées, ton sens de la reformulation et la patience dont tu fais preuve pour expliquer pas à pas tes démarches ont été des phares dans la tempête. Yannick, tu m'as accompagné dans mon apprentissage de la physique expérimentale. A t'entendre, tu ferais les choses rapidement de façon bâcler pourvu que ça fonctionne, à te voir on comprend que tu fais de la chirurgie. Je suis resté impressionné pendant ces quatre années par la justesse de tes analyses autant sur les "gags" expérimentaux que sur le traitement de données ou la simulation numérique, mais aussi par tes petites inventions comme le Yannickscope ou slip-stick maison. J'ai aussi aimé de prendre mon café tôt avec toi le matin, lorsque l'ENS

était encore bien calme et que la caméra InGaAs refroidissait. A tous les deux, merci aussi de m'avoir soutenu pendant les moments difficiles que ce soit par la multiplication des échanges ou par votre présence accrue dans le labo. Ce n'était pas chose facile que de coupler de la PL de nano-émetteurs dans une fibre monomode avec une lentille percée et un axe optique tordu...

Merci aussi aux membres permanents de l'équipe Nano-optique. Emmanuel Baudin, tes sujets de discussion aussi vastes que tes connaissances ont toujours alimenté nos déjeuners et nos pauses cafés. Ta bienveillance, ton aide et tes connaissances pointues en optique et en stabilisation - passive ou active - sont de vrais atouts pour l'équipe. Carole Diederichs, ton retour au labo s'est accompagné de nouvelles activités scientifiques excitantes que tu nous partages avec plaisir. Ton aide, ta bonne humeur et ton humanité contribuent à une ambiance de travail aussi sereine. Gabriel Hétet, merci beaucoup de m'avoir sauvé plusieurs fois avec les attocubes, que ce soit le contrôleur ou l'axe Z (même si le votre ne marchait plus non plus), votre aide m'a permis de trouver une porte de sortie. Ta bienveillance et ton accessibilité sont eux aussi des éléments qui font que l'ambiance au sein de l'équipe est si bonne. Enfin, Christos Flytzanis, merci de nous partager tes conseils tant scientifiques que culturels. Tu es un peu notre sommelier officiel qui apporte toujours des vins exceptionnels aux pique-niques d'équipe.

Enfin vient le tour des anciens doctorants et des futurs docteurs. Commençons par les anciens doctorants, les Nano-Alumni (dans l'ordre de soutenance) : Christophe Raynaud, Théo Habrant-Claude, Tom Delord, Louis Nicolas, Romaric Le Goff, et Hadrien Vergnet. C'était une équipe de grands gourmands qui n'hésitaient pas à partager leurs cookies, Kouign Amman à 2€ et autres gâteaux qui auront rythmer la première partie de ma thèse. Christophe et Théo, vous m'avez ouvert la voie des nanotubes de carbone et je crois que mon travail s'inspire franchement des deux vôtres. Christophe, merci de m'avoir formé à la micro-PL quand tu étais déjà en rédaction. Tu as fait preuve de bien de patience envers moi. Théo, tu as été un bon professeur et j'espère que tu as été ravi de voir se concrétiser ce projet que tu as entamé. Au contraire de Christophe qui est un grand gourmand tu es plutôt un grand gourmet - allergies obligent. A bien y réfléchir, nos discussions à la pause déjeuner tournaient souvent autour de petits plats sophistiqués ou non. Romaric, en bon breton, tu ne faisais pas dans le très sophistiqué, mais les kouign amman du goûter étaient un rayon de soleil dans un jour de pluie.

Le pool de doctorants se renouvelle sans cesse et les ambiances changent au gré des personnalités. Parmi les nouveaux arrivants : Raouf Amara, Clément Pellet-Marie, Maxime Perdriat, Zakaria Saïd, Marin Tharrault, Federico Rapisarda et Pierre-Louis Phélix. Raouf, c'est tout un cursus universitaire que j'ai fait avec toi : depuis le M2

jusqu'à la thèse. Pendant ces années, tu m'as impressionné par ta capacité à te renseigner, à aller au fond des choses, qui alimente tes expériences de pensées et conduit souvent à un problème qu'on cherchait à résoudre tous ensemble. Bientôt viendra enfin ta libération de Singapour et tu pourras arborer fièrement cette double thèse en Administration/Nanocristaux de pérovskite. Clément et Maxime, bien que vous soyez en lévitation au 2ème étage, nous avons partagé des moments inoubliables, souvent tard dans la nuit, quand l'arrosage automatique se déclenche à Montsouris ou que les matinaux se baignent à Piriac-sur-Mer. Zakaria et Federico, je vous ai d'abord eus comme stagiaires tout deux: Zakaria juste avant le confinement et Federico l'année suivante. Vous avez tous les deux choisis vous engager dans la Voie de la Micro-Cavité Fibrée qui est un long chemin semé d'embûches, de fibres cassées et d'attocubes défectueux, mais qui est surmontable. Gardez foi en Fabry, Pérot et Purcell et un jour ils vous le rendront. Votre bonne humeur sont des atouts indispensables pour faire face mais surtout pour continuer de dynamiser le groupe. Federico, bientôt ce sera à ton tour de gérer le Sacro-saint café, sois patient. Marin, tu nous as rejoint en cours de thèse sous la direction d'Emmanuel. J'ai largement profité de tes connaissances d'ex-opticien d'atomes froids et de ta bonne humeur en tant que voisin de mezzanine. Garde le cap et la tête froide, un jour tu arriveras à stabiliser la température de ta manip! Enfin Pierre-Louis, le petit dernier, je te souhaite bon voyage au pays magnifique des émetteurs carbonés : boîtes quantiques de graphène, fjords de graphène, nano-rubans de graphène, etc toute une zoologie à explorer. Tu es un peu notre Steve Irwing des matériaux carbonés! A tous, je vous souhaite une excellente thèse, des rires, des bières et des résultats!

N'oublions pas les stagiaires que j'ai pu encadrer : Haoran, Mayssane, Théodore, et Capucine. Une mention spéciale à Mayssane, Théodore, et Capucine qui ont travaillé sur la superlocalisation nanotubes de carbone greffés et qui ont fait un travail très propre qui a été intégré dans ma thèse. Je vous souhaite bon courage et bonne continuation !

Merci également à nos collaborateurs. Jakob Reichel, merci de m'avoir permis l'accès à ton laboratoire au LKB pour la fabrication des fibres avec la manip CO₂. Merci aussi à Romain Long, Torben, Mohammed, Allan, Pierre-Antoine et Matthieu de l'équipe Atom Chip au LKB pour les échanges que nous avons eu. Merci particulièrement à toi Torben pour ton aide sur la fabrication des fibres et la transmission de tes connaissances. Merci à Xiaowei He, désormais professeur à l'Université de Beijing pour la fabrication de l'échantillon - qui aura tenu 6 ans tout de même ! - ainsi qu'à Stephen K. Doorn. Merci également à Jana Zaumseil, Felix Berger et Sebastian Lindenthal de l'université de Heidelberg pour les nouveaux échantillons dont nous ferons bon usage.

J'aimerais également remercier tout le personnel technique et administratif qui font

fonctionner le laboratoire et sans qui les projets seraient beaucoup plus fastidieux. J'aimerais remercier en particulier Olga Hodges et Chirstine Chambon pour votre aide administrative et financière sans lesquelles nous aurions eu bien du mal à avancer. Merci également à Pascal Morfin, Arnaud Leclercq, Jean-Michel Isaac et toute l'équipe de la mécanique qui réalise avec soin les pièces alambiquées et uniques dont nous avons besoin pour la réalisation de nos expériences. Un grand merci aussi à Olivier Andrieu et Florent Perrin, les maîtres de la cryo, pour m'avoir fourni l'hélium mais surtout de m'avoir tant dépanner avec les pompes à huiles. C'était un vrai plaisir d'échanger avec vous ! Merci également à l'équipe logisitque et maintenance de Dider Courtiade qui font un travail exceptionnel, Cyrille Le Gallo pour le magasin matériaux, à Yann Colin du service informatique et à Aurélie Pierret, José Palomo et Michaël Rosticher de la salle blanche (surtout pour vos conseils sur la manipulation de notre tant aimé toluène!).

Merci aussi à ces professeurs qui m'ont fait grandir tout au long de mon cursus scolaire: M. Luthringer, M. Heinis, Mme Wieder, Mme Joseph, Mme Huet et Mme Marrache-Kikuchi. Je vous dois beaucoup de près ou de loin et j'ai été heureux de croiser vos routes.

Un grand merci évidemment à mes amis et ma famille pour votre soutien sans faille. Mention spéciale aux copains qui étaient dans les locaux dont le soutien a été indéfectible: Simon, Romaine, Alex, Victor, Lucas, Vincent.

Le mot de la fin est pour toi Victoria. Pour les vallées et les sommets que nous avons franchis ensemble je te dis merci de tout coeur.

Contents

1	Propriétés optiques des nanotubes de carbone	11
1.1	Propriétés des nanotubes de carbone	12
1.1.1	Propriétés électroniques	12
1.1.1.1	Structure cristallographique	12
1.1.1.2	Structures électronique	16
1.1.2	Propriétés optiques	19
1.1.2.1	Transitions optiques	20
1.1.2.2	Effets excitoniques	21
1.1.2.3	Anisotropie des nanotubes	22
1.1.2.4	Propriétés optiques des SWCNTs greffés	24
1.2	Préparation des échantillons	29
1.2.1	Synthèse	29
1.2.2	Dispersion, sélection et greffage	31
1.2.3	Dépôts	32
1.3	Caractérisation expérimentale de l'émission des nanotubes de carbone . . .	33
1.3.1	Dispositif de photoluminescence	33
1.3.2	Études spectrales de la photoluminescence	36
1.3.2.1	Spectre de photoluminescence	36
1.3.2.2	Fluctuations électrostatiques de l'environnement	40
1.3.3	Source de photons uniques	40
1.3.3.1	Interféromètre de Hanbury-Brown et Tiwss	41
1.3.3.2	État de l'art sur les émetteurs dans les bandes télécoms	42
2	Localisation des excitons dans les nanotubes de carbone	49
2.1	Localisation des excitons	51
2.1.1	Technique d'imagerie super-résolue hyper-spectrale	51
2.1.2	Résultats expérimentaux pour des nanotubes de carbone non greffés	55
2.1.3	Résultats expérimentaux pour des nanotubes de carbone greffés	57
2.2	Études de photoluminescence résolue en excitation (PLE)	61
2.2.1	Principe de la PLE	61
2.2.2	Cas des nanotubes longs de chiralité (6,5)	62
2.2.2.1	Étude en PLE	62
2.2.2.2	Étude en PLE quasi-résonnante	64
2.2.2.3	Simulation du piégeage	65

2.2.3	Cas des nanotubes greffés de chiralité (7,5)	69
2.2.4	Dégradation du greffon	70
2.3	Diffusion spectrale et corrélations	75
2.3.1	Anti-corrélation d'intensité	76
2.3.2	Corrélations spectrales	78
2.4	Puits de potentiel couplés	81
2.4.1	Observations expérimentales et représentation du système	82
2.4.1.1	Indépendance des puits	82
2.4.1.2	Super-localisation des puits	82
2.4.1.3	Mesure de polarisation	85
2.4.1.4	PLE	85
2.4.1.5	Représentation du système	88
2.4.2	Mesures de rendement du niveau du piège	88
2.4.2.1	Principe de la mesure	89
2.4.2.2	Efficacités de collection	91
2.4.2.3	Résultats expérimentaux	92
2.4.3	Mesures de temps de vie	94
2.4.3.1	Principe de la mesure	94
2.4.3.2	Réponse instrumentale des SSPD	96
2.4.3.3	Résultats expérimentaux	97
2.4.3.4	Conclusion	102
2.4.4	Modélisation	102
2.4.4.1	Dynamique du système	103
2.4.4.2	Mesure de saturation sous excitation continue	104
3	Contrôle de l'émission spontanée d'un émetteur unique en cavité	111
3.1	Système atomique unique en cavité	113
3.1.1	Interaction lumière-matière en espace libre	113
3.1.1.1	Interaction lumière-matière	113
3.1.1.2	Émission spontanée en espace libre	114
3.1.1.3	Couplage de l'émetteur unique avec une cavité	115
3.1.2	Effet Purcell	117
3.1.2.1	L'effet Purcell pour un système à deux niveaux	118
3.1.2.2	État de l'art expérimental	122
3.2	Atome artificiel en matière condensée	123
3.2.1	Modélisation du déphasage pur	125

3.2.2	Couplage lumière-matière d'un atome artificiel	126
3.2.3	État de l'art expérimental	128
3.2.3.1	Les différentes cavités en matière condensée	128
3.2.3.2	Nanotubes de carbone en cavité	133
3.2.4	Conclusion	143
3.3	Cavité optique Fabry-Pérot	144
3.3.1	Conditions de résonance	144
3.3.2	Spectre de transmission	148
3.4	Minimisation du volume de mode	150
3.4.1	Fabrication des micro-miroirs	150
3.4.1.1	Préparation des fibres	151
3.4.1.2	Ablation laser	151
3.4.1.3	Épointage de la fibre	155
3.4.1.4	Miroir de Bragg	157
3.5	Estimation de la finesse réelle	162
3.5.1	Mesure de la finesse réelle	163
3.5.1.1	Mesure de la finesse sur la plateforme de caractérisation	164
3.5.1.2	Mesure de finesse dans le cryostat	168
3.5.2	Pertes sèches	173
3.5.2.1	Miroir de taille finie	173
3.5.2.2	Pertes optiques dans l'échantillon	176
3.5.2.3	Diffusion du micro-miroir	178
3.5.2.4	Conclusion	181
4	Couplage d'un émetteur avec la cavité fibrée	185
4.1	Passage d'espace libre à cavité	186
4.1.1	Lentille percée	187
4.1.2	Collage de la fibre usinée dans la lentille percée	188
4.1.3	Dispositif à l'intérieur du cryostat	191
4.1.4	Dispositif optique	193
4.1.4.1	Excitation	193
4.1.4.2	Collection et détection en cavité	193
4.1.4.3	Efficacités de collection	194
4.1.5	Vibrations mécaniques	196
4.1.5.1	Caractérisation mécanique du système	197
4.1.5.2	Stabilisation passive	200

4.2	Effets de couplage	202
4.2.1	Passage en cavité	202
4.2.2	Mesure du facteur de Purcell	203
4.2.2.1	Comparaison des flux de photons	204
4.2.2.2	Comparaison des temps de vie	209
4.2.2.3	Discussion	215
4.2.3	Couplage des phonons à la cavité	217
4.2.3.1	Observations expérimentales	218
4.2.3.2	Modélisation	222
4.2.3.3	Discussion	223
4.3	Source de photons uniques	226
4.3.1	Corrélation d'intensité du second ordre	226
4.3.2	Interféromètre de Handbury-Brown et Twiss (HBT)	228
4.3.2.1	HBT sous excitation impulsionnelle	229
4.3.2.2	HBT sous excitation continue	230
	Bibliography	242

Introduction

La transmission rapide de l'information est un enjeu majeur de la civilisation contemporaine. La fin du XVIII^e siècle a vu ainsi l'émergence des premiers réseaux télégraphes optiques en 1793 dont le réseau s'est développé jusqu'en 1845, après quoi il a été rapidement supplanté par le télégraphe électrique de Samuel Morse, lui-même remplacé par la téléphonie d'Alexander Graham Bell. Les premiers lasers dans les années 1950 mais également le développement des premières fibres optiques ont permis de démontrer dès la fin des années 1970 la transmission d'information encodée sur de la lumière [1]. Le débit atteint par l'amélioration de la fabrication des fibres optiques et des sources lumineuses confère à cette technologie un avantage important sur les autres modes de télécommunication terrestres, d'autant plus marqué avec l'avènement d'Internet en 1990 et sa diffusion.

Les canaux de transmission (lumière, électricité, ondes hertziennes ...) utilisent cependant des signaux macroscopiques (classiques), si bien qu'une partie de ce signal peut être prélevée sans que les interlocuteurs ne le remarquent. Pour palier ce risque d'espionnage, les protocoles de cryptographie des réseaux de télécommunication se sont largement développés, mais restent cependant vulnérables à une éventuelle amélioration des capacités de décryptages numériques. Le futur des télécommunications s'inscrit donc dans la sécurisation de ces réseaux, notamment via l'utilisation des propriétés quantiques de la lumière.

En 1905, Albert Einstein propose d'expliquer l'effet photoélectrique, observé par Antoine Becquerel et son fils 70 ans plus tôt, par l'absorption d'une unité élémentaire de lumière, le photon, conduisant à l'émission d'un électron [2]: c'est la théorie des quanta qui ouvra la voie à un nouveau champ d'étude de la physique, la mécanique quantique. Parmi les postulats de la mécanique quantique, le postulat de la mesure d'un système quantique bouscule les concepts classiques. Une mesure quantique perturbe profondément le système observé et un objet quantique détruit ne peut pas être dupliqué. En se basant sur ce principe, Stephen Wiesner propose en 1983 d'utiliser les photons comme des objets qui à la fois portent et encryptent l'information pour la sécurisation des réseaux de télécommunication [3]. Lorsque deux interlocuteurs échangent, ils partagent une clé

publique transmise sur des canaux non sécurisés pour déchiffrer l'information. Grâce aux propriétés quantiques des photons tout espionnage modifierait la clé ce qui alerterait les interlocuteurs. Au niveau de l'infrastructure, une telle communication quantique pourrait profiter des installations actuelles de fibre optique déjà optimisées pour limiter les pertes de l'information.

Du point de vue technique cependant, la mise en place d'un système de télécommunication quantique requiert l'utilisation de sources non classiques de lumière. En effet, afin d'éviter toute redondance de l'information et donc un espionnage potentiel, les photons doivent être émis un par un. Il existe plusieurs protocoles différents pour les télécommunications quantiques utilisant différentes sources. On peut ainsi citer les lasers impulsionsnels fortement atténués qui ont permis la démonstration de distribution de clés quantiques en espace libre et par satellite [4, 5], les états comprimés à variables continues [6], les sources de photons jumeaux [7] et les sources de photons uniques. La première réalisation de source de photons uniques a été faite à partir d'atomes de sodium en 1977 par Kimble *et al.* [8]. Depuis le début des années 2000 de nouvelles sources de photons uniques ont été étudiées aussi bien sur des systèmes atomiques qu'en matière condensée, bien que leurs développements pour une industrialisation à grande échelle reste un défi majeur. Un autre type de source quantique sont les sources de photons uniques qui peuvent se regrouper en deux grandes familles : les sources atomiques (atomes, ions piégés, molécules uniques ou atomes artificiels comme les boîtes quantiques semi-conductrices) et les centres colorés au sein d'une matrice comme le diamant, le silicium ou le GaAs entre autres. Bien que largement étudiées, aucune de ces sources ne présente actuellement toutes les exigences pour l'implémentation d'un réseau de télécommunication quantique. L'extraction des photons hors de la matrice, le décalage de longueur d'onde entre l'émission et le réseau de télécommunication ou bien la nécessité de travailler à température cryogénique sont autant de contraintes qui limitent leur mise en place industrielle.

Parmi les sources de photons uniques, les nanotubes de carbone monoparoï (SWCNT, *Single-Walled Carbon Nanotube*) isolés sont des candidats intéressants. Ceux-ci sont constitués d'une couche monoatomique d'atomes de carbone disposés en nid d'abeille sous la forme d'un tube. La plupart de leurs propriétés électroniques et optiques proviennent de l'angle d'enroulement du nanotube ainsi que du diamètre. Ainsi la longueur d'onde d'émission de ces objets est inversement proportionnelle à leur diamètre. Pour des SWCNT émettant dans les bandes télécoms, ils sont de l'ordre du nanomètre, pour des longueurs de nanotube de l'ordre du micromètre, ce qui en fait des objets unidimensionnels. Bien que la première synthèse de ces objets ait été réalisée par Sumio Iijima dès 1991 [9], leur photoluminescence n'a été observée qu'en 2002 [10]. En effet, ces ob-

jets ont tendance à s'agréger entre eux, induisant des transferts de charges des SWCNTs semi-conducteurs vers les SWCNTs métalliques, non luminescents. En effet, les méthodes de synthèse sont peu sélectives en diamètre et créent indifféremment des SWCNTs semi-conducteurs et métalliques dans un rapport de deux pour un. Une poudre de SWCNT est généralement obtenue après synthèse. Les nanotubes doivent donc être dispersés, éventuellement purifiés et isolés pour obtenir une solution utilisable pour la réalisation de dépôts. D'importants efforts en chimie des matériaux ont été menés pour sélectionner les diamètres et isoler les SWCNTs d'une même famille cristalline, appelée chiralité. Une des avancées majeures de l'isolation des SWCNT consiste à enrober le nanotube d'une micelle ou d'un polymère pour prévenir l'agrégation des nanotubes entre eux et ainsi profiter des techniques de chromatographie pour trier en espèces chirales [11, 12]. Ces étapes de purification et d'isolation des SWCNTs sont aujourd'hui maîtrisées et permettent la production à grande échelle de SWCNTs semi-conducteurs dans les bandes télécoms.

Au cours de ces dix dernières années, d'importants efforts ont été menés sur la fonctionnalisation chimique des SWCNTs semi-conducteurs par liaison covalente de molécules uniques (cycles aromatiques, chaînes alkyles, etc...) dans un objectif d'améliorer le contrôle et la stabilité de l'émission [13, 14, 15, 16, 17]. Du point de vue expérimental, il a été démontré que l'émission des SWCNTs greffés est décalée vers le rouge d'une centaine de meV [14, 15] et varie avec le gap du SWCNT. Il s'agit donc d'un objet hybride à mi-chemin entre le centre coloré introduit dans une matrice à gap variable et l'atome artificiel, comportant un degré de liberté supplémentaire qui est la nature chimique du greffon. Il s'agit donc d'un objet rare en matière condensée dont la physique reste à explorer et à comparer avec les propriétés des SWCNTs nus. Du point de vue spectral, les spectres des SWCNTs greffés sont généralement plus fins que ceux non greffés à température cryogénique [18] et présente un dégroupement de photons à température ambiante.

La photoluminescence des SWCNTs provient de la recombinaison d'une paire électron-trou appelée exciton, dont l'énergie de liaison est suffisante pour maintenir un état lié à température ambiante. En raison du faible diamètre des SWCNTs, la fonction d'onde de l'exciton déborde hors du nanotube le rendant extrêmement sensible à son environnement et à sa permittivité diélectrique notamment. En conséquence, l'énergie du photon émis lors de la recombinaison radiative de l'exciton ne peut pas être intégralement prédite. Spectralement ce phénomène se traduit par une disparité des énergies d'émission des SWCNT au sein d'une même espèce chirale. Une autre conséquence de la sensibilité de l'exciton à l'environnement est que son spectre peut subir un élargissement inhomogène et de la diffusion spectrale. A température cryogénique, les spectres observés s'éloignent drastiquement d'un comportement unidimensionnel et s'interprètent comme ceux d'émetteurs

localisés du fait du piégeage du centre de masse de l'exciton sur les maxima locaux du paysage diélectrique. L'addition d'un greffon à la surface du SWCNT induit un décalage vers le rouge qui s'interprète comme le piégeage d'un exciton dans un puits profond. Expérimentalement, l'émission diffuse moins spectralement et est moins élargie, ce qui indique une meilleure protection de l'exciton et confirme la vision de l'atome artificiel. Cependant les excitons qui irriguent ce puits sont créés au sein du SWCNT et l'énergie d'émission suit la variation du gap des SWCNTs avec le diamètre [15, 19]. L'étude de ces nouveaux objets en cavité permettrait de tester leurs performances et leur compétitivité dans la course aux sources de photons uniques. C'est l'objectif principal de cette thèse.

Les études d'électrodynamique quantique en cavité (CQED) permettent d'exacerber le couplage lumière-matière et de le contrôler de façon déterministe. Les expériences de CQED permettent entre autres de réaliser une lecture non destructive de l'état quantique [20], de réaliser des processus non-linéaires avec peu de photons ou d'effectuer des couplages non-triviaux comme des couplages d'opto-mécaniques par exemple [21]. Tous ces procédés impliquent des échanges d'énergie cohérents entre la lumière et la matière, ce qui requiert des conditions expérimentales difficiles à atteindre (grande pureté spectrale de l'émetteur, cavité très stable avec des miroirs de haute réflectivité, faible nombre de modes d'oscillations etc...). Ces effets de CQED sont nécessaires pour les technologies quantiques touchant à la transmission et au stockage de l'information quantique par exemple. Pour les sources de photons uniques il n'est pas nécessaire, dans un premier temps, d'atteindre ce régime dit de couplage fort et il est possible de travailler dans le régime dit de couplage faible. Dans ce cas, on observe une redirection de l'émission du système pseudo-atomique dans le mode de la cavité ainsi qu'une éventuelle accélération de son taux d'émission: c'est l'effet Purcell, prédit en 1946, [22] dont la première démonstration expérimentale a été réalisée par Goy *et al.* en 1983 [23] avec des atomes de Rydberg. Depuis le début des années 2000 les études de systèmes pseudo-atomiques en matière condensée se sont multipliées et les cavités diversifiées conduisant à un large panel d'émetteurs uniques (ou non) couplés en cavité, parmi lesquels les nano-cristaux auto-assemblés InAs isolés couplés en cavité monolithique Fabry-Pérot sous la forme de micro-piliers [24] ou de micro-disques [25], les centres NV isolés couplés à un cristal photonique [26] ou à une cavité ouverte Fabry-Pérot [27], ou encore des nano-cristaux colloïdaux et des SWCNTs couplés à des cavités plasmoniques [28, 29]. Plus le volume de mode de la cavité est petit et les largeurs spectrales de la cavité et de l'émetteur sont fines et plus fort sera l'effet Purcell. Le projet dans lequel s'inscrit cette thèse vise à étudier du point de vue fondamental les différents régimes de couplage lumière-matière pour des émetteurs uniques de la matière condensée comme les SWCNTs, nus ou greffés, les boîtes quantiques de graphène ou les nano-cristaux

de pérovskites isolés.

Pour mieux exalter l'effet Purcell avec les SWCNTs greffés et pour que la cavité soit compatible avec la grande diversité énergétique des SWCNT greffés, il faut qu'elle soit accordable spectralement mais également spatialement, tout en minimisant le volume de mode. En ce sens deux stratégies existent. Soit les cavités sont créés initialement et les échantillons déposés aléatoirement dessus en misant sur la chance pour que quelques émetteurs soient couplés de façon convenable aux cavités [29]. Cependant cette approche ne permet pas de vérifier si l'accord spatial est maximisé. L'autre stratégie consiste à repérer les émetteurs candidats au préalable et de construire la cavité autour d'eux [24]. Cependant la fabrication d'une cavité monolithique autour de l'émetteur est technologiquement compliquée, notamment pour obtenir l'accord spatial et spectral, même s'il existe des solutions [30]. Le compromis permettant la plus grande souplesse d'utilisation réside alors dans la cavité ouverte Fabry-Pérot qui permet d'ajuster à la fois l'accord spectral et spatial de la cavité. Pour miniaturiser cette cavité, un des miroirs est créé sur une fibre optique, en collaboration avec l'équipe de Jakob Reichel du Laboratoire Kastler Brossel. La cavité est alors composée d'une part d'un miroir plan sur lequel ont été déposés les SWCNTs greffés et de l'autre un miroir concave micrométrique réalisé au sommet d'une fibre optique [31]. Une telle cavité peut s'adapter aux SWCNT sur une grande plage de longueurs d'onde [32]. L'inconvénient principal de cette cavité est sa sensibilité aux vibrations. Celles-ci ne perturbent cependant pas le couplage lumière-matière dont les processus sont rapides devant les temps caractéristiques des vibrations, mais elles parasitent les observations. Avec ce type de cavité, notre équipe a par exemple pu montrer en 2016 que les SWCNTs avaient la particularité étonnante d'émettre efficacement des photons uniques alors que la cavité et l'émetteur étaient spectralement désaccordés de plusieurs THz [32]. La question de l'interaction lumière-matière avec des SWCNT greffés se trouve donc dans la continuité de ces travaux commencés 8 ans plus tôt.

L'objectif de ce travail de thèse est double. D'une part, il s'agit de mieux cerner les conséquences de la présence d'un ou de plusieurs greffons sur la localisation des excitons au sein des SWCNTs. D'autre part, il s'agit d'étudier les effets de CQED pour ces nouveaux objets et de démontrer l'émission de photons uniques à température cryogénique. Pour répondre à ces objectifs le manuscrit est divisé en 4 parties.

Le chapitre 1 introduit les propriétés optiques des SWCNT déduites de l'étude cristallographique du graphène ainsi que de l'enroulement du nanotube. Nous présenterons ensuite les transitions optiques avant de détailler les effets excitoniques. Puis nous discuterons plus spécifiquement des propriétés optiques des SWCNT greffés et de leurs origines avant de présenter la réalisation des échantillons. Enfin, les caractéristiques spectrales

de l'émission des SWCNT greffés ainsi que sa statistique sont brièvement décrites.

Le chapitre 2 présente une étude microscopique des comportements excitoniques au sein des SWCNT nus comparativement au cas de SWCNT greffés, à température cryogénique. Par une technique d'imagerie super-résolue hyper-spectrale nous avons mesuré la distribution spatiale des pièges excitoniques pour les deux types de SWCNT. Puis des mesures de photoluminescence résolue en excitation (PLE) quasi-résonnantes ont permis de mettre en évidence des comportements collectifs et individuels des pièges excitoniques sur des SWCNT nus, applicable aux SWCNT greffés. En outre, cette étude permet de montrer qu'il existe des niveaux d'absorption efficaces et particuliers aux différents pièges excitoniques, ce qui peut être exploité en cavité. Enfin, une étude originale de pièges excitoniques couplés au sein d'un nanotube possédant 4 greffons est réalisée.

Le chapitre 3 décrit théoriquement les effets de CQED attendus en matière condensée avant de développer la réalisation de la micro-cavité fibrée Fabry-Pérot. Plus spécifiquement, l'accent est mis sur les implications de l'existence du déphasage pur pour les émetteurs solides sur l'effet Purcell, avant de proposer un état de l'art des sources de photons uniques en cavité. Les micro-cavités fibrées Fabry-Pérot sont réalisées en collaboration avec l'équipe *Atom Chip* du Laboratoire Kastler Brossel, mais sont adaptées pour nos exigences en termes de géométrie et de réflectivités. Un important travail d'optimisation du procédé d'usinage est par ailleurs détaillé ainsi que la mise en place d'une plateforme de caractérisation.

Le chapitre 4 détaille quant à lui le dispositif expérimental ainsi que les résultats expérimentaux de CQED obtenus sur un émetteur isolé. La grande originalité du dispositif réside dans le collage de la fibre usinée au centre de la lentille asphérique percée utilisée comme objectif de microscope en espace libre. De cette façon nous avons mesuré et comparé les spectres et les temps de vie du même émetteur dans les configurations "espace libre" et "cavité". Nous avons notamment observé une amélioration du flux et du taux de relaxation de l'émetteur en cavité par rapport à la configuration espace libre que nous avons pu varier en changeant le volume de mode. La précision de nos mesures nous ont notamment permis de remettre en cause la vision approchée du système à deux niveaux de l'exciton piégé par le greffon. Enfin nous avons démontré dans ce chapitre l'émission de photons uniques de l'exciton piégé à température cryogénique, confirmant la nature quantique de l'émetteur.

Chapter 1

Propriétés optiques des nanotubes de carbone

Contents

1.1	Propriétés des nanotubes de carbone	12
1.1.1	Propriétés électroniques	12
1.1.1.1	Structure cristallographique	12
1.1.1.2	Structures électronique	16
1.1.2	Propriétés optiques	19
1.1.2.1	Transitions optiques	20
1.1.2.2	Effets excitoniques	21
1.1.2.3	Anisotropie des nanotubes	22
1.1.2.4	Propriétés optiques des SWCNTs greffés	24
1.2	Préparation des échantillons	29
1.2.1	Synthèse	29
1.2.2	Dispersion, sélection et greffage	31
1.2.3	Dépôts	32
1.3	Caractérisation expérimentale de l'émission des nanotubes de carbone	33
1.3.1	Dispositif de photoluminescence	33
1.3.2	Études spectrales de la photoluminescence	36
1.3.2.1	Spectre de photoluminescence	36
1.3.2.2	Fluctuations électrostatiques de l'environnement	40
1.3.3	Source de photons uniques	40
1.3.3.1	Interféromètre de Hanbury-Brown et Tiwss	41

1.3.3.2 État de l'art sur les émetteurs dans les bandes télécoms . 42

Dans ce chapitre, les propriétés de photoluminescence des nanotube de carbone nus et greffés sont décrites. Je détaillerai en premiers lieux les propriétés électroniques des nanotubes de carbone nus, déduites de celles du graphène. Puis je décrirai les transitions optiques dont le comportement est dominé par celui des excitons, avant d'étendre la discussion aux nanotubes de carbone greffés. Je présenterai ensuite les échantillons utilisés dans cette thèse en détaillant les méthodes de synthèse, de dispersion, et de sélections des chiralités ainsi que le greffage des nanotubes de carbone. Enfin, je présenterai la description expérimentale de la photoluminescence des nanotubes de carbone, ainsi qu'à une caractéristique particulière : l'émission de photons uniques. Le montage de microscopie confocal sera d'abord introduit avant de mentionner les caractéristiques spectrales typiques des nanotubes de carbone à température cryogénique, pour enfin terminer par une étude de l'état de l'art sur les émetteurs de photons uniques dans les bandes télécoms.

1.1 Propriétés des nanotubes de carbone

1.1.1 Propriétés électroniques

Les nanotubes de carbone individuels et monoparois (SWCNTs pour *Single Walled Carbon Nanotubes*) peuvent être vus comme un cylindre issu du repliement d'une feuille de graphène sur elle-même. Leurs propriétés électroniques et optiques peuvent être déduites de celles du graphène.

1.1.1.1 Structure cristallographique

Espace réel Le graphène est un réseau hexagonal d'atomes de carbone à deux dimensions. Les atomes sont liés par une liaison sp^2 et distants de $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$. La maille élémentaire de cet arrangement est un réseau de Bravais triangulaire doté de deux atomes de carbone non identiques, notés A et B, comme décrit en figure 1.1.1. Les vecteurs de ce réseau sont notés \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 et s'écrivent dans la base orthonormée $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y\}$ comme

$$\mathbf{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\mathbf{e}_x - \frac{a_0}{2}\mathbf{e}_y \quad \text{et} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\mathbf{e}_x + \frac{a_0}{2}\mathbf{e}_y, \quad (1.1.1)$$

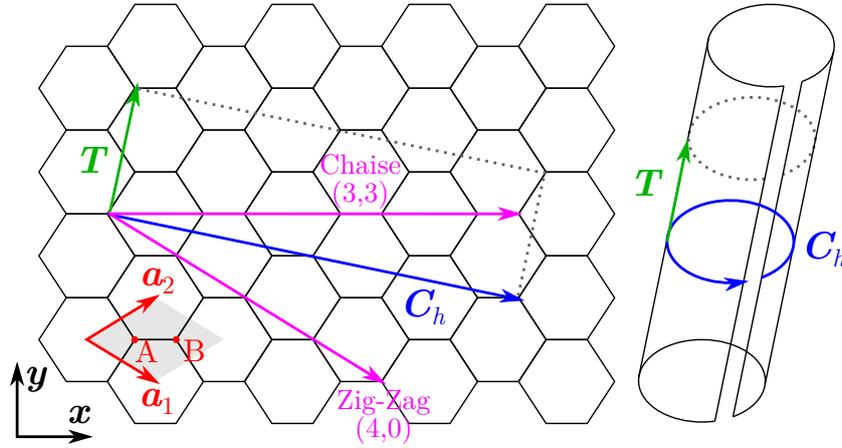


Figure 1.1.1: Illustration de l'enroulement d'un nanotube à partir d'une feuille de graphène, pour la chiralité $(n, m)=(4,2)$. La maille élémentaire du graphène est représentée en rouge avec \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 les vecteurs de base du réseau de Bravais et A et B les atomes de carbone de son motif.

avec $a_0 = \sqrt{3}a_{C-C} = 2,46 \text{ \AA}$. Dans la base $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y\}$ les deux atomes du motif sont en $(0,0)$ et $(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0)$.

Le nanotube peut être construit en enroulant la feuille de graphène autour d'un axe. Pour que le cylindre se referme correctement il faut que se superposent les atomes de carbone d'une extrémité de la feuille à l'autre. Les enroulements sont caractérisés par \mathbf{C}_h , le vecteur chiralité, qui relie les atomes d'un bout à l'autre de la feuille comme représenté sur la figure 1.1.1. La norme de ce vecteur définit la circonférence du tube. Dans la base $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}$ le vecteur chiral s'écrit comme une combinaison linéaire des vecteurs de base,

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad \text{où } n, m \in \mathbb{N}. \quad (1.1.2)$$

Ces nombres entiers (n, m) définissent la majorité des propriétés des SWCNTs. Le diamètre du tube est alors donné par

$$d = \frac{\|\mathbf{C}_h\|}{\pi} = \frac{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} a_0. \quad (1.1.3)$$

En terme de nomenclature, les SWCNTs sont identifiés à travers les nombres entiers (n, m) . On parle de SWCNTs de chiralité $(7,5)$ pour $n = 7$ et $m = 5$ et sera noté SWCNTs $(7,5)$.

Un vecteur orthogonal à \mathbf{C}_h peut être défini afin de définir une maille élémentaire du SWCNT. Il est le plus petit vecteur du réseau du graphène orthogonal à \mathbf{C}_h , comme représenté en figure 1.1.1. Il est noté \mathbf{T} et s'exprime comme

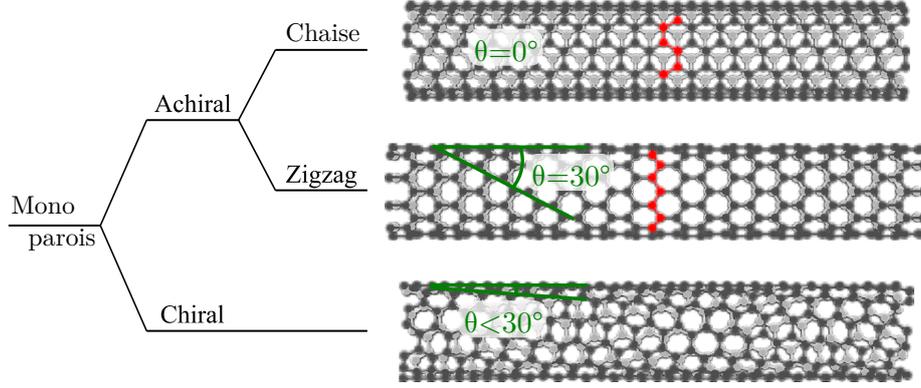


Figure 1.1.2: Exemple de chiralités différentes pour des nanotubes achiraux et chiraux.

$$\mathbf{T} = \frac{1}{P_{mn}} (-(2m+n)\mathbf{a}_1 + (2n+m)\mathbf{a}_2), \quad (1.1.4)$$

où P_{mn} est le plus grand dénominateur commun de $(2m+n)$ et $(2n+m)$. Il est en pratique très peu utilisé dans la description qui suit. On peut finalement décrire l'enroulement grâce à l'angle chiral θ défini comme l'angle entre \mathbf{C}_h et \mathbf{a}_1 . Le cosinus de cet angle vaut

$$\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}}. \quad (1.1.5)$$

Quelques exemples d'enroulement sont donnés en figure 1.1.2. Le réseau hexagonal de la maille élémentaire présente une symétrie d'ordre 6. La restriction de l'angle θ à l'intervalle $[0, \pi/3]$ suffit donc à décrire l'ensemble des chiralités possibles. Un nanotube de chiralité $(10,0)$ qui a pour angle $\theta = 0$ décrit le même nanotube que celui de chiralité $(0,10)$ et d'angle $\theta = \pi/3$. Les nanotubes sont donc dans l'ensemble chiraux exceptés ceux de chiralité $(n,0)$, d'angle $\theta = 0$ ou $\pi/3$, et ceux d'angle $\theta = \pi/6$, d'indices chiraux $n = m$. Ces nanotubes achiraux sont en conformation *Trans* (ou "zig-zag") pour les premiers et en conformation *chaise* pour les seconds, en référence à l'agencement des atomes de carbone le long de leur circonférences (figure 1.1.2). Les nanotubes (n,m) chiraux possèdent donc des énantiomères d'indices (m,n) . Dans ce travail, aucune étude n'a été menée sur la chiralité. Nous nous contenterons de décrire les propriétés des nanotubes pour le cas $n \geq m$ ($\theta \leq \pi/6$).

Dans la maille élémentaire définie par les vecteurs \mathbf{C}_h et \mathbf{T} nous pouvons déterminer le nombre d'atomes de carbone par unité de longueur, noté N_C .

$$N_C = \frac{\|\mathbf{C}_h \wedge \mathbf{T}\|}{\|\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2\|} = \frac{2(n^2+nm+m^2)}{P_{mn}} = \frac{2\pi d}{\sqrt{3}a_0^2}. \quad (1.1.6)$$

Chiralité	d (nm)	θ (°)	N_C (nm ⁻¹)
(10,0)	0.794	0	47.6
(6,5)	0.757	27	45.4
(7,5)	0.829	24.5	49.7
(9,7)	1.103	25.87	66.1
(10,8)	1.240	26.33	74.4
(10,10)	1.356	30	81.3

Table 1.1.1: Exemples de valeurs de diamètre, d'angle chiral et d'atomes par unité de longueur pour les nanotubes étudiés le long de cette thèse, exceptées les chiralités (10,0) et (10,10). Ces dernières sont données comme exemple d'une chiralité zigzag (10,0) et d'une chiralité chaise (10,10).

Quelques exemples de chiralité avec les valeurs de diamètres, d'angle et d'atomes sont donnés en dans le tableau 1.1.1

Espace réciproque L'espace réciproque des nanotubes de carbone se construit de la même façon que son espace réel, en utilisant celui du graphène.

La première zone de Brillouin (PZB) est la maille primitive respectant les symétries cristallographiques du système dans l'espace réciproque. Pour le graphène elle est hexagonale et les vecteurs définissant le réseau réciproques sont \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 qui vérifient les relations $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ où δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Ils s'écrivent

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}(\mathbf{e}_x - \sqrt{3}\mathbf{e}_y), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}(\mathbf{e}_x + \sqrt{3}\mathbf{e}_y). \quad (1.1.7)$$

La PZB, les vecteurs de base ainsi que les points de hautes symétries sont représentés en figure 1.1.3 . Les points de hautes symétries sont définis tels que

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_\Gamma &= \mathbf{0} & \mathbf{k}_M &= \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2} \\ \mathbf{k}_K &= \frac{\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2}{3} & \mathbf{k}_{K'} &= \frac{2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{3} \end{aligned} \quad (1.1.8)$$

La base du réseau réciproque pour les nanotubes, notée $(\mathbf{K}_\parallel, \mathbf{K}_\perp)$ se définit de la même façon que ceux pour la graphène,

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_\parallel = 0, \quad \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_\perp = 2\pi, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_\parallel = 2\pi, \quad \text{et} \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_\perp = 0. \quad (1.1.9)$$

Le confinement radial des électrons implique que tous les vecteurs d'onde ne sont pas accessibles aux électrons et conduit à une PZB discontinue. Le vecteur d'onde le long de l'axe du SWCNT peut prendre des valeurs quasi-continues si le nanotube est considéré comme infiniment long, au contraire du vecteur d'onde perpendiculaire à l'axe du nan-

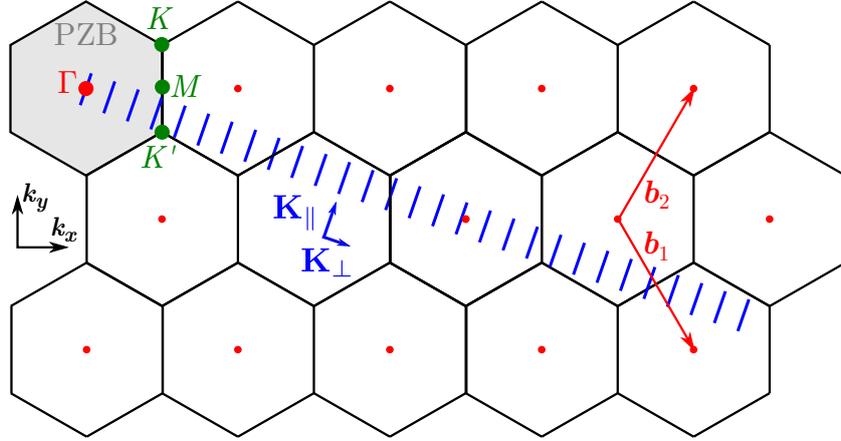


Figure 1.1.3: Représentation du réseau réciproque du graphène (noir). La PZB est représentée en gris. \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 (rouge) sont les vecteurs de base dans le réseau réciproque. Les points de haute symétrie sont Γ , K , K' , et M . La PZB d'un nanotube de carbone (4,2) est représentée en bleu avec ses vecteurs associés \mathbf{K}_{\parallel} et \mathbf{K}_{\perp} .

otube. La valeur finie de la circonférence du nanotube impose des conditions périodiques aux bords et donc une quantification selon l'axe \mathbf{K}_{\perp} . Le module de \mathbf{k} sur l'axe \mathbf{K}_{\perp} s'écrit alors

$$k_{\perp} = \mu K_{\perp} = \mu \frac{2\pi}{\|\mathbf{C}_h\|}, \quad (1.1.10)$$

où $\mu = 0, 1, \dots, N_C - 1$, avec N_C le nombre d'atomes de carbone dans la maille. L'aire de la PZB d'un nanotube Ω_{PZB} s'écrit donc

$$\Omega_{PZB} = \int d\mathbf{k} = N_m K_{\parallel} = \frac{4\pi^2 d}{\sqrt{3} a_0^2}, \quad (1.1.11)$$

qui est bien homogène à l'inverse d'une distance.

1.1.1.2 Structures électronique

Structure de bande Le graphène est un matériau 2D dont les atomes sont liés par leurs orbitales hybridées sp^2 . Les orbitales p_z non hybridées et perpendiculaires au plan du graphène constituent les liaisons π . Pour modéliser le comportement électronique du graphène, une première approche consiste à ne considérer que les électrons d'énergies proches de celui du niveau de Fermi. Dans le cas du graphène ce sont les électrons des orbitales π . Dans le modèle des liaisons fortes et en ne considérant que les interactions avec les plus proches voisins, la relation de dispersion des électrons π s'écrit [33] :

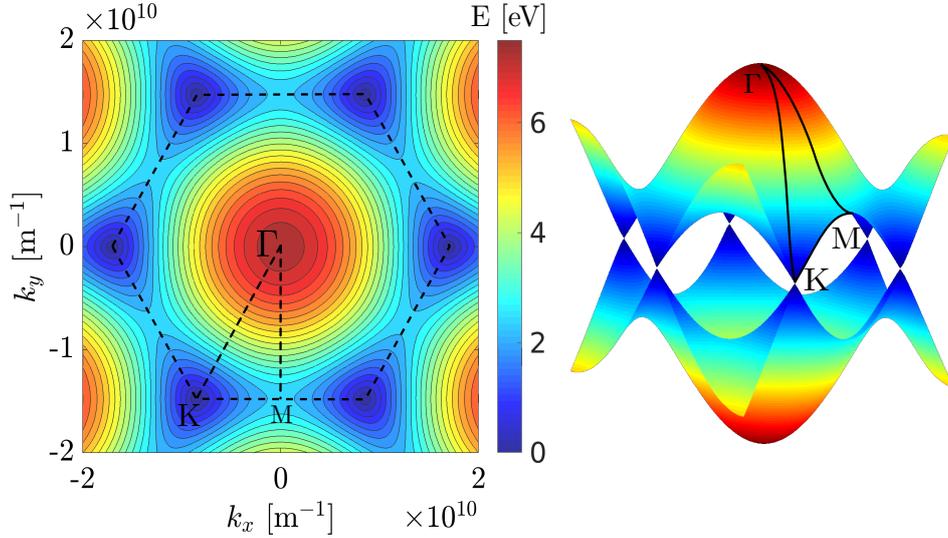


Figure 1.1.4: Dispersion du graphène par le modèle des liaisons fortes obtenue avec l'équation 1.1.12. L'échelle de couleur indique l'amplitude des énergies. Les points de hautes symétries Γ , M et K sont représentés, ainsi que la PZB en traits pointillés noirs. Les segments $M\Gamma$ et ΓK sont représentés pour indiquer les coupes usuelles selon lesquelles la relation de dispersion est usuellement tracée en fonction de \mathbf{k} . Aux points K et K' , les bandes de valence et de conduction sont dégénérées, formant les cônes de Dirac. La dispersion à ces points est linéaire.

$$E(\mathbf{k}) = \pm\gamma_0\sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a_{C-C}}{2}\cos\frac{k_y a_{C-C}}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a_{C-C}}{2}}, \quad (1.1.12)$$

où γ_0 est l'intégrale de transfert entre les deux plus proches voisins et vaut 2.7 eV. Les bandes de valence et de conduction sont symétriques par rapport à $E = 0$. $E < 0$ correspond à la bande de valence et $E > 0$ correspond à la bande de conduction. La dispersion en fonction de \mathbf{k} est tracée en figure 1.1.4 en vue 2D et 3D. La PZB est représentée en traits pointillés noirs. Les directions KM , $M\Gamma$, ΓK sont également représentées. Ce sont des directions de hautes symétries. Les projections 1D de la structure de bande sont usuellement faites sur le chemin $K\Gamma M K$.

Les points K et K' sont les points remarquables où la bande de valence et la bande de conduction se touchent. Elles sont dégénérées en ces points et le graphène y est donc conducteur à température et dopage non nuls. La relation de dispersion forme un cône à proximité de ces points, et s'écrit

$$E(\mathbf{k}) = \pm\hbar v_F |\mathbf{k}|, \quad (1.1.13)$$

où $v_F = \sqrt{(3)}\gamma_0/2\hbar \simeq 9.10^5 \text{ m.s}^{-1}$ est la vitesse de Fermi des électrons.

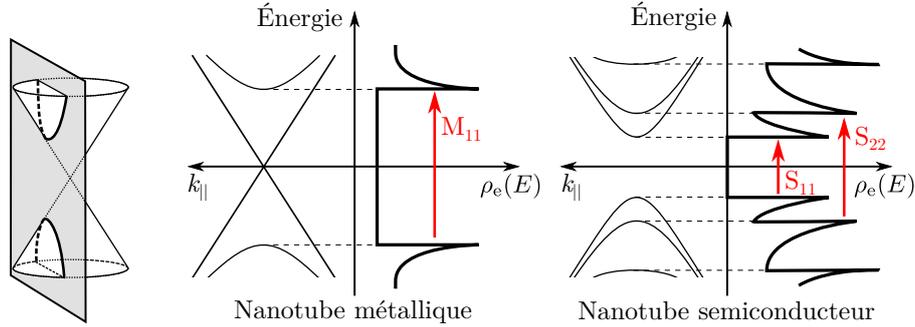


Figure 1.1.5: Construction de la structure de bande d'un nanotube de carbone. **Gauche:** illustration d'un plan coupant la structure de bande du graphène aux alentours d'un point de Dirac. **Centre:** Structure de bande d'un nanotube métallique (traits fins), et sa densité d'états associés (traits foncés) passant par le point de dégénérescence. La densité d'états n'est jamais nulle, les électrons peuvent donc se déplacer de la bande de valence à la bande de conduction facilement. **Droite :** Structure de bande d'un nanotube semi-conducteur et sa densité d'états associés (même code couleur). Apparition d'une bande interdites. Les écarts entre bandes sont notés S_{ij} et des transitions optiques sont a priori possibles.

Le vecteur d'onde des nanotubes étant quantifié dans la direction perpendiculaire à l'axe du tube, l'équation $\mathbf{k}_{\perp} = \mu \mathbf{K}_{\perp}$, avec $\mu \in \mathbb{N}$, consiste en des plans sectionnant la structure de bande du graphène comme représenté sur la figure 1.1.5. C'est ce qu'on appelle un repliement de bande [34]. Cette approximation permet de prédire la structure de bande des nanotubes à partir de celle du graphène. En fonction de la chiralité du tube, plus ou moins de plans seront accessibles et intercepteront ou non les points K et K' . Si un plan passe par un de ces points alors la densité d'état est non nulle à proximité de $E = 0$ du fait du cône de Dirac. Les électrons peuvent donc passer facilement de la bande de valence à la bande de conduction. Le nanotube est métallique. Dans le cas contraire, une bande d'énergie interdite apparaît autour de $E = 0$, et le nanotube est dit semi-conducteur. Pour un semi-conducteur la photoluminescence est a priori possible, nous verrons sous quelles conditions dans la partie suivante.

Autour des points K et K' la relation de dispersion s'écrit en fonction du nombre $\mu < N_m$, N_m étant le nombre d'atomes de carbone de la maille élémentaire du nanotube,

$$E_{\mu}(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{(\hbar v_F \delta k_{||})^2 + E_{\mu,0}^2}, \quad \text{où } E_{\mu,0} = |3\mu - n + m| \frac{a_{C-C}}{d} \gamma_0, \quad (1.1.14)$$

où $\delta k_{||} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_K) \cdot \frac{\mathbf{K}_{||}}{K_{||}}$ est la distance au point K projetée sur la direction $\mathbf{K}_{||}$ (correspondant à l'axe du tube). Au plus bas point de la bande, l'énergie vaut $E_{\mu,0}$ qui ne dépend

que des paramètres de chiralité du nanotube et du nombre μ . Deux cas sont possibles :

- soit $n - m = 0 \pmod{3}$. Alors $|3\mu - n + m| = 0, 3, 6, \dots$ et il existe une valeur de μ qui peut annuler $E_{\mu,0}$: le nanotube est donc métallique.
- soit $n - m \neq 0 \pmod{3}$ et alors $|3\mu - n + m| = 1, 2, 4, 5, 7, 8, \dots$ et $E_{\mu,0}$ ne pourra jamais s'annuler : le nanotube est donc semi-conducteur. L'écart d'énergie en K vaudra alors $E_g = 2\gamma_0 \frac{ac-c}{d}$, et est inversement proportionnel au diamètre du tube d .

Densité d'états électroniques La densité d'états électroniques présentée en figure 1.1.5 est la signature de leur nature unidimensionnelle. Pour plus de lisibilité, le terme δk_{\parallel} dans l'expression de l'énergie est remplacé par k . La densité d'états pour une bande μ s'écrit alors [35]

$$\rho_{e,\mu}(E) = \frac{2}{\Omega_{PZB}} \int \delta(E - E_{\mu}(k)) \left| \frac{\partial E_{\mu}}{\partial k} \right|^{-1}, \quad (1.1.15)$$

où Ω_{PZB} est l'aire de la PZB définie plus haut. Le facteur 2 provient de la dégénérescence de spin. Le développement du calcul sur toutes les bandes conduit à [36]

$$\rho_e(E) = \frac{\sqrt{3}}{\pi^2} \frac{E_g}{\gamma_0^2} \sum_{\mu} g(E, E_{\mu,0})$$

$$\text{où } g(E, E_{\mu,0}) = \begin{cases} |E| / \sqrt{E^2 - E_{\mu,0}^2} & \text{si } |E| > E_{\mu,0} \\ 0 & \text{si } |E| < E_{\mu,0} \\ 1 & \text{si } E_{\mu,0} = 0 \end{cases}. \quad (1.1.16)$$

Pour les SWCNTs semi-conducteurs cette densité d'états est responsable des résonances optiques.

1.1.2 Propriétés optiques

Les transitions optiques au sein d'un objet sont directement liées aux comportements électroniques. Dans cette partie, nous utiliserons la densité d'états précédente ainsi que la règle d'or de Fermi pour déduire les propriétés optiques des nanotubes de carbone semi-conducteurs. Le caractère unidimensionnel des nanotubes réduit l'écrantage des interactions coulombiennes donnant lieu à une forte interaction électron-trou. L'exciton est donc stable et ses propriétés seront détaillées.

1.1.2.1 Transitions optiques

Règle d'or de Fermi La description des propriétés optiques d'un semi-conducteur repose sur la probabilité de promotion d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction sous l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$. La règle d'or de Fermi permet d'évaluer cette probabilité par seconde. Soit $W_{\uparrow}(\omega)$ la probabilité de transition d'un électron vers la bande de conduction à la pulsation ω . Elle s'écrit comme

$$W_{\uparrow}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} |M(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 [f_{FD}(E_v(\mathbf{k})) - f_{FD}(E_c(\mathbf{k}'))] \delta(E_c(\mathbf{k}') - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \quad (1.1.17)$$

avec

- $|M(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2$ l'élément de matrice optique caractérisant la force l'interaction lumière-matière en fonction des vecteurs d'onde [37]. Il permet notamment de déduire les règles de sélection autorisant ou non les transitions. Par ailleurs pour des photons absorbés d'énergies $\hbar\omega$ inférieures à la largeur de la bande interdite au point M ($2\gamma_0 \simeq 5.6$ eV), les électrons de vecteurs d'onde \mathbf{k} et \mathbf{k}' restent au voisinage des points K et K' .
- $f_{FD}(E) = \frac{1}{1 + \exp((E - E_F)/k_B T)}$ la distribution de Fermi-Dirac, avec $E_F = 0$.
- La distribution de Dirac $\delta(E_c(\mathbf{k}') - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega)$ rend compte de la conservation de l'énergie.

Règles de sélection Outre la conservation de l'énergie, la conservation du moment doit être vérifiée lors de la promotion d'un électron vers la bande de conduction. Elle s'écrit $\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{k}_p = \mathbf{0}$, où \mathbf{k}_p est le vecteur d'onde du photon, \mathbf{k}' celui de l'électron dans la bande de conduction et \mathbf{k} celui dans la bande de valence. Or comme la longueur d'onde des photons impliquée dans les transitions, λ , est très grande devant la maille élémentaire a_0 , alors $\mathbf{k}_p \ll \mathbf{k}', \mathbf{k}$ et donc la transition est verticale. La conservation du moment conduit donc à $\mathbf{k}' \simeq \mathbf{k}$. L'impulsion de l'électron se conserve lors de l'absorption d'un photon et par conséquent seules sont autorisées les transitions verticales dans la structure de bande.

Notons les indices des bandes μ pour les bandes de valences et ν pour les bandes de conceptions. Les transitions entre ces bandes dans un nanotube semi-conducteur sont notées $S_{\mu\nu}$ et dans un nanotube métallique $M_{\mu\nu}$ (figure 1.1.5). Pour les nanotubes semi-conducteurs, l'élément de matrice $|M(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2$ impose qu'une transition entre les bandes $\mu - \nu = 0$ est possible si la polarisation de la lumière est parallèle à l'axe du nanotube

(selon \mathbf{K}_{\parallel}). Pour les transitions entre les bandes $\mu - \nu = \pm 1$, la lumière doit être polarisée perpendiculairement à l'axe du tube (selon \mathbf{K}_{\perp}). Or dans ce cas, l'accumulation de charges sur les parois créent un champ induit s'opposant au champ incident, défavorisant cette transition.

1.1.2.2 Effets excitoniques

Dans le paragraphe précédent, les électrons étaient supposés indépendants. Cependant lorsqu'un électron est promu de la bande de valence vers la bande de conduction, il se crée un trou dans la bande de valence. Cette absence de charge attire à la fois l'électron promu mais aussi ceux de la bande de valence qui repoussent l'électron promu. L'interaction coulombienne électron-électron augmente l'énergie de transition tandis que l'attraction électron-trou l'abaisse (figure 1.1.6.(b)). La force de Coulomb exercée dans la paire électron-trou est suffisamment importante pour former une quasi-particule appelée exciton. L'exciton est un système hydrogénoïde qui possède des niveaux discrets d'énergie à l'intérieur de la bande interdite. Les transitions optiques observées expérimentalement montrent que l'énergie de liaison de la paire électron-électron à la S_{11} est d'environ 200 meV à 300 meV.

Par analogie avec l'atome d'hydrogène, les énergies de l'exciton s'écrivent comme

$$E_X(\mathbf{K}) = E_g + E_{\acute{e}-\acute{e}} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{R^*}{\alpha^2} \quad \text{avec } \alpha \in \mathbb{N}, \quad (1.1.18)$$

où $E_{\acute{e}-\acute{e}}$ est l'énergie de l'interaction répulsive entre l'électron promu et les autres électrons, $\mathbf{K} = \mathbf{k}_{\acute{e}} + \mathbf{k}_t$ le vecteur d'onde du centre de masse de l'exciton, $M = m_{\acute{e}} + m_t$ la masse de l'exciton et $R^* = \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon)^2}$ l'énergie de liaison de l'exciton. Dans l'expression de R^* , m^* est la masse réduite de la paire électron-trou et ϵ la constante diélectrique du milieu. Le coefficient R^* est également appelé énergie de Rydberg de l'exciton toujours par analogie avec l'atome d'hydrogène. L'entier α est donc l'analogie du nombre quantique principal de l'hydrogène et il est responsable de la discrétisation des énergies de l'exciton. De même que le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène exprime la distance typique entre le proton et l'électron, un rayon de Bohr pour l'exciton peut être défini comme $r_B = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m^* e^2} \simeq 1.5$ nm. Il définit la distance entre l'électron et le trou au sein du nanotube de carbone.

R^* vaut typiquement entre 300 et 400 meV pour les nanotubes de carbone [38], ce qui rend les excitons remarquablement stables à température ambiante ($k_B T = 25$ meV). A titre de comparaison, l'énergie de liaison d'un exciton dans un semi-conducteur massif est de l'ordre de 10 meV du fait de l'écrantage de la force coulombienne par le réseau cristallin. Dans un SWCNT le confinement unidimensionnel modifie la permittivité diélec-

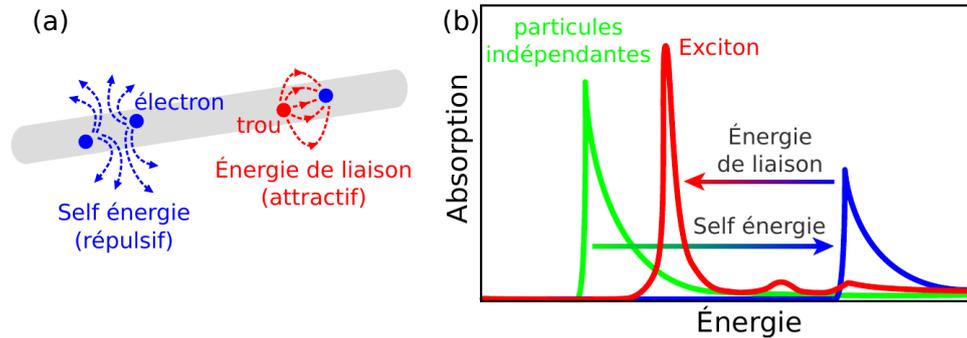


Figure 1.1.6: (a) Illustration des forces d'attraction et de répulsion entre les électrons et le trou dans le nanotube.(b) Schéma des influences des interactions coulombiennes sur l'énergie de l'exciton. En vert l'absorption du nanotube dans le modèle des électrons indépendants. La répulsion interne des électrons avec l'électron promu déplace le maximum d'absorption vers le bleu : c'est la self énergie. La force attractive électron promu-trou abaisse l'énergie totale de l'exciton et le décale vers le rouge.

trique vue par l'exciton. Enfin comme les SWCNTs sont composés d'atomes de surface, une partie du champ électrostatique du réseau cristallin sort du nanotube et ne subit donc pas d'écrantage. Ce champ, et donc par extension l'exciton, est donc sensible à l'environnement électrostatique du SWCNT.

La photoluminescence est le procédé de désexcitation d'un objet par émission de photon sous excitation lumineuse. Il est schématisé sur la figure 1.1.7 dans le cas des SWCNTs. Un photon incident absorbé, d'énergie supérieure à l'énergie de la S_{11} , promeut un électron de la bande de valence à la bande de conduction, et crée ainsi un exciton. Celui-ci relaxe rapidement vers son niveau excitonique fondamental par des processus intersubbandes non radiatifs. Il subsiste dans son niveau fondamental excitonique pendant un temps de vie allant de la dizaine de picosecondes à la nanoseconde, avant recombinaison de la paire électron-trou. Cette dernière recombinaison peut être soit radiative soit non radiative. Pour les SWCNTs la partie non-radiative représente 99% de l'émission.

1.1.2.3 Anisotropie des nanotubes

Le rapport d'aspect des nanotubes de carbone est de l'ordre de 1000 (1 μm de long sur 1 nm de diamètre environ). Ils peuvent donc être considérés comme unidimensionnels. Or un champ orienté perpendiculairement à l'axe du nanotube induit un fort champ de dépolarisation local et rend les transitions optiques très peu intenses. La figure 1.1.8.(a) montre la photoluminescence d'un SWCNT mesurée en fonction de la direction de polarisation de la source et la figure 1.1.8.(b) montre la photoluminescence mesurée en fonction de l'angle de l'analyseur en collection, celle de la source étant fixée. Les mesures ont

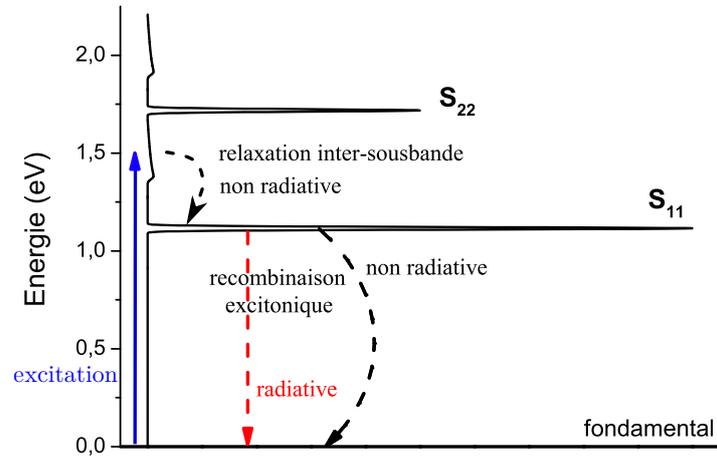


Figure 1.1.7: Schéma de la photoluminescence pour un SWCNT (6,5). Un exciton est créé lorsque un photon incident est absorbé et promeut un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'exciton se relaxe rapidement vers son niveau excitonique fondamental par des processus intersousbande non radiatifs, avant de se recombiner radiativement ou non. Adapté de [39].

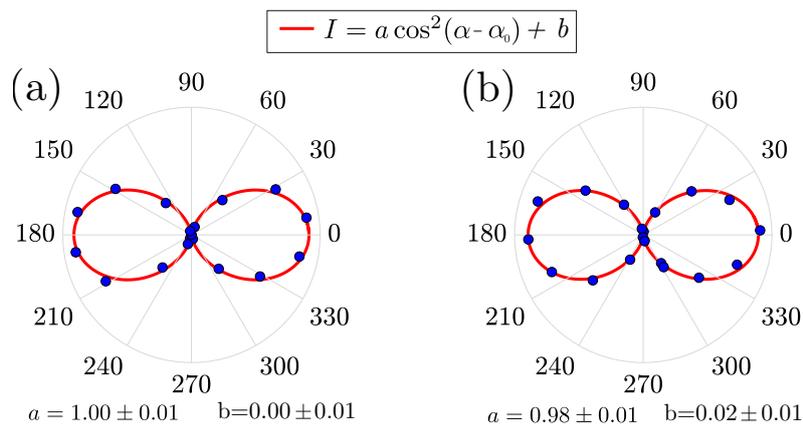


Figure 1.1.8: Photoluminescence d'un tube en fonction de la polarisation de la source (a) et de l'angle du polariseur en collection (b), à température cryogénique.

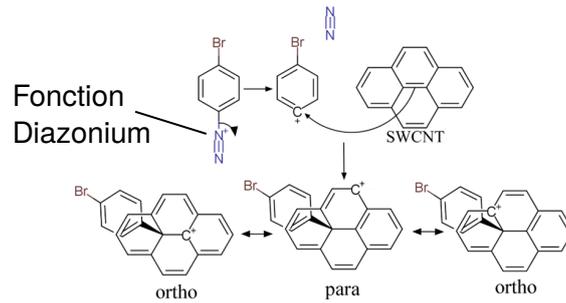


Figure 1.1.9: Schéma réactionnel du greffage d'une fonction chimique à partir d'un sel de diazonium avec les 3 positions possibles du carbone chargé positivement. Adapté de [42].

été réalisées sur le même SWCNT à $T=10$ K. Les photons émis dans les deux cas sont polarisés linéairement selon l'axe du nanotube. Les mesures en polarisation permettent de connaître l'orientation du tube une fois déposé sur le substrat.

1.1.2.4 Propriétés optiques des SWCNTs greffés

Du fait de la grande sensibilité des SWCNTs à l'environnement électrostatique, les énergies d'émission de l'exciton varient de plusieurs dizaines de meV au sein d'une même chiralité. La question du contrôle de l'énergie d'émission est alors cruciale. Par analogie avec des centres colorés qui créent au sein d'un cristal un défaut profond, comme les centres NV dans le diamant, ou plus récemment dans des semi-conducteurs comme le SiC, le hBN, GaN etc..., la fonctionnalisation chimique des SWCNTs semi-conducteurs permet de créer un niveau d'émission dans la bande interdite. Pendant ces dix dernières années beaucoup d'efforts ont été faits en direction d'un contrôle par greffage chimique sur les SWCNTs, d'abord avec des molécules simples déjà utilisées sur le graphène, comme l'oxygène par exemple, avant de s'intéresser plus spécifiquement à des molécules plus complexes, les sels de diazonium [13, 40, 41, 15, 16, 17].

L'intérêt de ces sels est la grande électronégativité de la fonction diazonium qui permet la création d'une lacune électronique sur un carbone d'un cycle aromatique, figure 1.1.9. C'est ce site électrophile qui se liera avec une orbitale π d'un carbone conduisant à la liaison hybride sp^3 . Pour rééquilibrer la lacune électronique à la surface du SWCNT, une fonction complémentaire ($-\text{H}$, $-\text{OH}$ ou une seconde molécule identique) se liera de façon covalente sur un des carbones adjacents. Expérimentalement, les spectres d'émission sur ensemble présentent généralement deux raies principales, notées E_{11}^* et E_{11}^{*-} , d'énergies plus faibles que l'énergie de transition des SWCNTs nus, E_{11} , figure 1.1.10.(a). Des simulations de chimie théorique expliquent ces spectres par la position relative de la

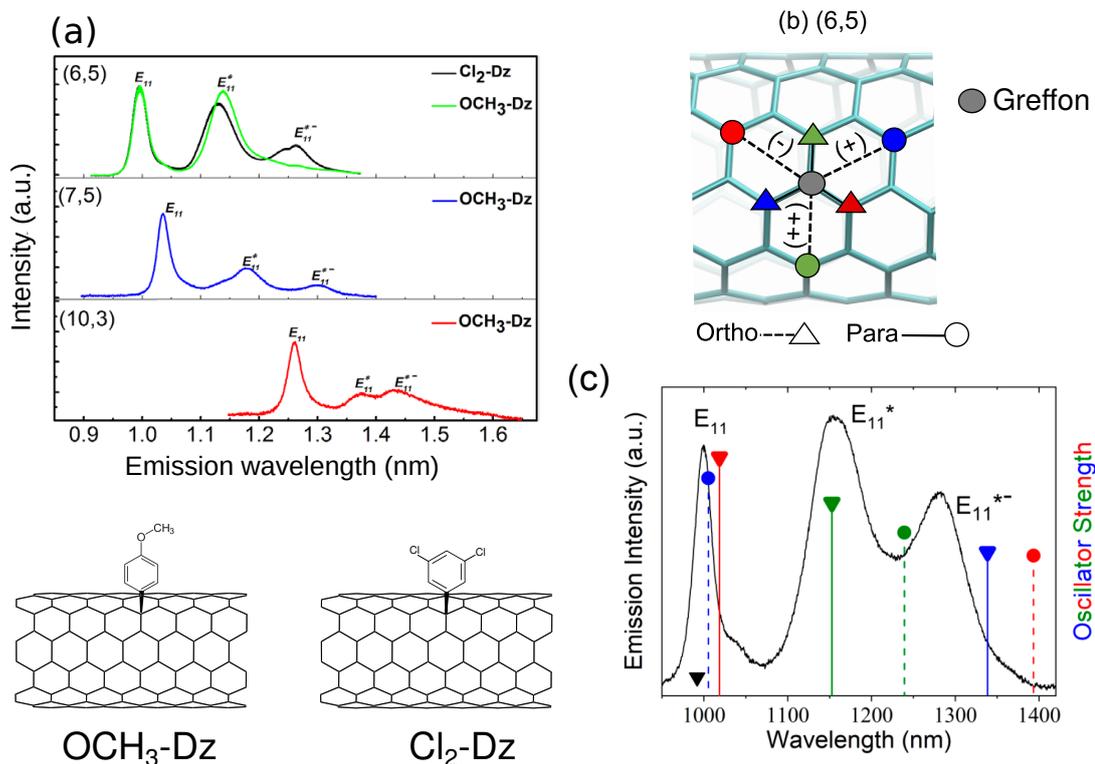


Figure 1.1.10: Photoluminescence à température ambiante d'ensemble de nanotube de dopés en variant le type de dopant et le type de chiralité (a), tiré de [15]. Les deux greffons impliqués sont schématisés sous le graphique. (b) Schéma des positions possibles de la fonction complémentaire par rapport au greffon. (c) Énergies d'émission et des forces d'oscillateur calculées par DFT pour un SWCNT (6,5) greffé avec du $Cl_2 - Dz$, en fonction de la position de la fonction complémentaire. Le code couleur est le même que pour (b). Adapté de [18, 43, 42].

fonction complémentaire par rapport à la fonction aryle greffé en premier lieu. Notons cependant qu'il existe des fonctions chimiques pouvant faire deux liaisons covalentes sur le SWCNT. Elles ne seront pas traitées dans ce travail.

Lorsque la fonction chimique principale a été greffée, 6 carbones différents du réseau cristallin sont identifiés comme récepteurs potentiels de la fonction complémentaire, figure 1.1.10.(b) et sont nommés *ortho* ou *para* suivant si le carbone en jeu est le plus proche voisin ou non. Gifford *et al.* ont calculé les énergies d'émission et les forces d'oscillateurs associées pour chacune des configurations de la figure 1.1.10.(b) dans le cas d'un SWCNT (6,5) greffé avec du 3,5 dichlorobenzène diazonium, noté $Cl_2 - Dz$. Ces grandeurs calculées sont représentées sur la figure 1.1.10.(c). Les forces d'oscillateurs calculées sont toutes à peu près égales. Les spectres d'ensemble traduisent alors la probabilité d'un carbone *ortho*

ou *para* à recevoir la fonction complémentaire. Si on compare le spectre d'ensemble des SWCNTs (6,5) greffés avec le Cl_2-Dz (en traits noir sur la figure 1.1.10.(c)) avec les forces d'oscillateurs calculées, on observe qu'il manque des raies sur le spectre expérimental, comme la raie *para*(-), *para*(+) et *ortho*(-), ce qui suggère une sélectivité lors de l'attache de la fonction complémentaire.

La question sur laquelle se sont penchées plusieurs équipes est l'origine de la sélectivité d'une position plutôt qu'une autre. Quatre paramètres qui pourraient être à l'origine de ces observations ont été identifiées [19]: la nature chimique du greffon et celle de la fonction complémentaire, la chiralité et le diamètre des SWCNTs. Pour discriminer chacun de ces cas, des études de photoluminescence d'ensemble ont été couplées avec des simulations par DFT (*Density Functional Theory*) et TD-DFT (*Time Domain DFT*) pour déduire les énergies d'émission et les forces d'oscillateurs associées en fonction de la position de la fonction complémentaire [44, 15, 42, 45, 46, 43, 19]. Notons que ces simulations donnent les énergies atteintes à l'équilibre thermodynamique et ne prennent pas en compte la cinétique de la réaction. Les paragraphes qui suivent développent pour le lecteur les études et raisonnements qui ont conduit à la conclusion suivante : *les raies E_{11}^* et E_{11}^{*-} résultent d'un piégeage de l'exciton au sein du SWCNT et les énergies associées dépendent de l'atome de carbone ortho sur lequel s'est fixée la fonction complémentaire, de la chiralité du SWCNT et de l'électronégativité du greffon.*

Gifford *et al.* ont montré par des simulations l'influence négligeable de la nature chimique de la fonction complémentaire en comparaison à leurs positions relatives par rapport au greffon en étudiant les énergies d'émission simulées d'un SWCNT (6,5) greffé au bromobenzène avec pour fonction complémentaire les fonctions -H, -OH, ou bromobenzène [42]. L'influence du diamètre a également été exclu par Saha *et al.* qui ont observé des spectres d'ensemble très différents pour des SWCNTs (6,5) et SWCNTs (9,1) greffés avec du 4-methoxybenzène [46], alors que ces chiralités ont le même diamètre. Il reste donc à discuter de la nature chimique du greffon et de la chiralité du SWCNT.

La figure 1.1.10.(a) tiré de l'article [15] montre que la nature chimique du greffon pour des SWCNTs (6,5) a son importance dans les spectres de photoluminescence en ensemble. Les deux greffons pour cette chiralité possèdent un cycle aromatique (benzène) et un groupement méthoxy en *para* pour $OCH_3 - Dz$ ou deux atomes de chlore en *méta* pour $Cl_2 - Dz$ (voir schéma des greffons en figure 1.1.10.(a)). Les atomes de chlore étant plus électronégatifs que le groupe méthoxy, le greffon $Cl_2 - Dz$ est plus électronégatif que $OCH_3 - Dz$. Cette différence pourrait expliquer l'apparition de la raie E_{11}^{*-} ainsi que le décalage vers le rouge de la E_{11}^* . Deux autres études s'intéressent de façon plus systématique à l'influence de la nature chimique du greffon, en ne s'intéressant cette fois

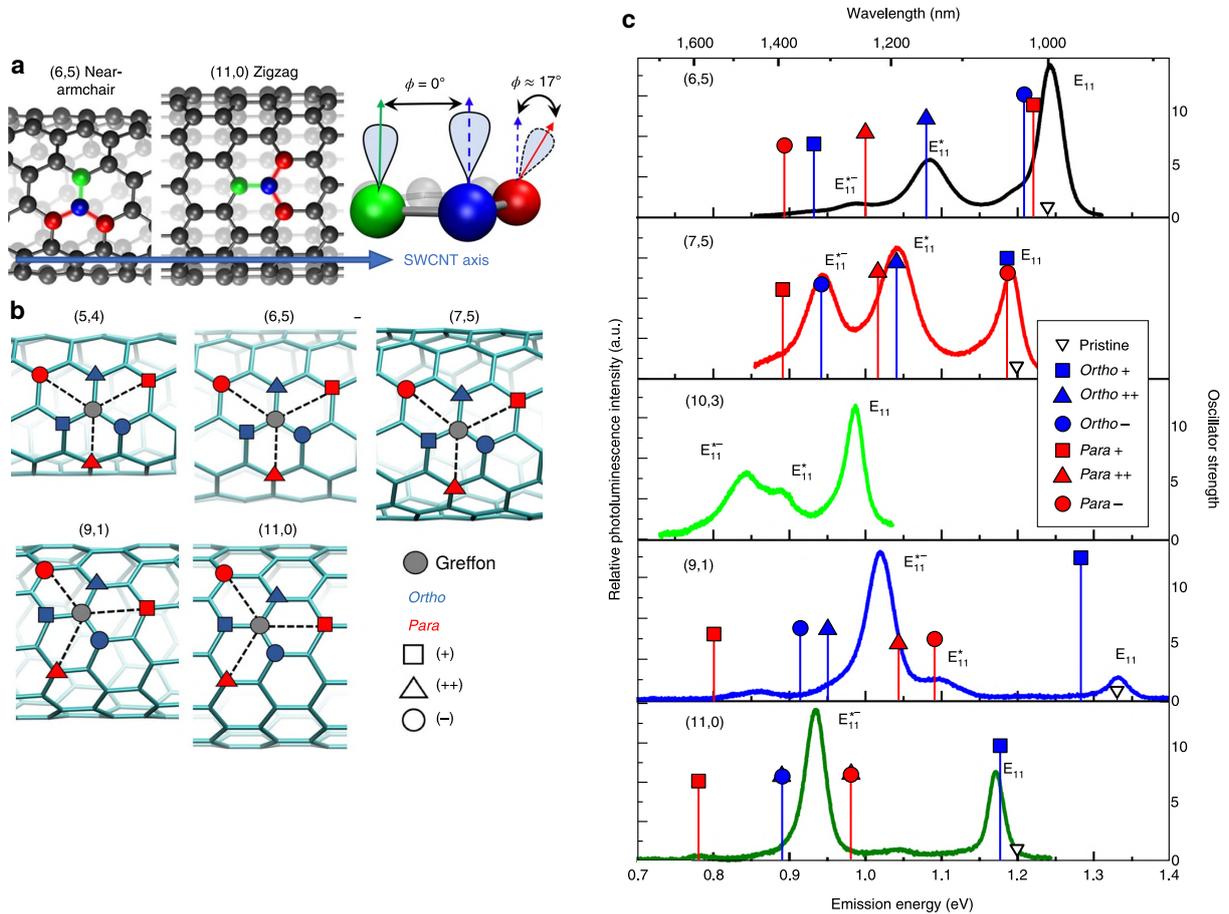


Figure 1.1.11: Déformation des orbitales π lié à la courbure du SWCNT. (a) Déformation des orbitales π pour les SWCNTs de chiralité (6,5) et (11,0) qui ont le même diamètre. (b) Orientation des sites suivant l'axe du nanotube pour différentes chiralités qui impliquent une déformation des liaisons π . Les chiralités proches de la configuration chaise ont le site *Ortho++* (triangle) orienté sur la circonférence alors que pour les chiralités proches de la configuration *zigzag* le site *Ortho++* est orienté avec un angle de 60° par rapport à l'axe du nanotube. (c) Énergies d'émission et forces d'oscillateurs simulées superposées aux spectres sur ensemble. La chiralité est indiquée sous la forme (m,n). Pour les chiralités proches de la configuration *chaise* on observe plusieurs raies dans le spectre d'émission des SWCNTs (6,5) et SWCNTs (7,5) contre une seule pour les SWCNTs (9,1) et (11,0) qui sont en configuration *zigzag*. Ces raies et leurs intensités correspondent aux énergies et aux forces d'oscillateurs calculées par DFT Adapté de [46].

qu'aux raies E_{11}^* , sans prendre en compte la raie E_{11}^{*-} [45, 47]. Kim *et al.* ont réalisé une étude systématique sur 14 chiralités greffés chacune avec 6 types de greffons différents et ont montré que le décalage de la raie E_{11}^* suivait une loi inversement proportionnelle à d^2 , avec d le diamètre des nanotubes et qu'elle dépendait de l'électronégativité du greffon [45]. Cette étude vient appuyer les travaux de Kwon *et al.* qui avaient montré l'influence de l'électronégativité sur le déplacement de la E_{11}^* vers le rouge en utilisant différentes fonctions chimiques plus ou moins électronégatives en tant que greffons sur les SWCNTs (6,5) uniquement [47].

L'influence de la chiralité sur les spectres d'émission a été étudiée par Saha *et al.* Les auteurs ont comparé les spectres d'émission de SWCNTs de chiralités proches d'une configuration chaise, pour laquelle les indices (n, m) sont égaux et de chiralités proches d'une configuration zigzag, pour laquelle l'indice m est nul [46]. Ils ont ainsi greffés, avec la même fonction chimique, le $OCH_3 - Dz$, des SWCNTs de chiralité (6,5) et (7,5) pour les configurations chaise, et (9,1) et (11,0) pour les configurations zigzag. Pour chaque chiralité mentionnée un spectre de photoluminescence d'ensemble a été réalisée, et les énergies d'émission ainsi que les forces d'oscillateurs ont été simulées, figure 1.1.11.(c). Les forces d'oscillateurs sont à peu près égales pour chacune des chiralités, indiquant que le spectre de photoluminescence est directement une représentation de l'occupation des sites décrits en figure 1.1.11.(b). Notons cependant que les énergies d'émission calculées peuvent varier de 0.4 eV du fait de l'angle de rotation du greffon. Les énergies d'émission observées pourraient alors être dû à des effets stériques. Ainsi, pour les chiralités chaises, il semble que les sites *ortho(+)* et *para(-)* soient impliqués dans la raie E_{11} alors que les sites *ortho(++)* et *para(++)* soient impliqués dans la raie E_{11}^* . Pour une vraie chiralité zigzag comme la (11,0), la symétrie de la structure donne lieu à une dégénérescence des sites *ortho(-)* et *ortho(+)* et des sites *para(-)* et *para(+)* et donc à une dégénérescence dans l'énergie d'émission. C'est effectivement ce qui est observé sur les spectres de photoluminescence des chiralités (11,0) et (9,1), où seule la raie E_{11}^{*-} persiste. La disparition de la raie E_{11}^* indique que les sites *ortho* sont largement privilégiés et les sites *para* inhibés. Si on suppose que ce mécanisme est commun à toutes les chiralités, alors les sites participants à la raie E_{11}^* pour les chiralités chaise sont *ortho(++)* et ceux participant à la raie E_{11}^{*-} sont les sites *ortho(+)* pour les chiralités $(n - m) = 1 \pmod{3}$. Pour les chiralités telles que $(n - m) = 2 \pmod{3}$ la raie E_{11}^{*-} est dominée par les sites *ortho(-)* et la raie E_{11}^* par les sites *ortho(++)*.

Cette hypothèse est vérifiée dans la même étude par une mesure de l'intensité de la E_{11}^* *in situ* en fonction du temps de réaction du greffage du $OCH_3 - Dz$ sur les SWCNTs (6,5) et (9,1) [46]. Ceux-ci ont le même diamètre mais le premier est proche de la configuration

chaise et l'autre de la configuration zigzag. Les auteurs ont observé que l'intensité de la E_{11}^* pour les SWCNTs (9,1) augmentait plus rapidement que pour les SWCNTs (6,5), avant d'arriver à saturation à $t = 20$ min et 30 min respectivement. Cette observation est interprétée par la différence de réactivité des sites mis en jeu pour chacune des chiralité. Pour les SWCNTs (6,5), la raie E_{11}^* est principalement dû au site *ortho*(++) , situé sur la circonférence du nanotube et dont l'orbitale π se trouve être peu déformée par rapport à l'orbitale en jeu pour la liaison covalente du greffon, figure 1.1.11.(a). Au contraire, pour la chiralité (9,1), les sites *ortho*(++) et *ortho*(-) ont des orbitales π plus déformées du fait de contraintes plus importantes. Or, plus une liaison π est désalignée et plus elle est réactive, ce qui favorise les liaisons sur l'atome qui y est associé [48]. Cette observation est un argument fort en faveur de la localisation de la fonction complémentaire sur les sites *ortho* plutôt que *para*.

En conclusion, l'addition de divers greffons réalisés par [45, 47] conduisant aux mêmes raies décalées vers le rouge indique que ces fonctions chimiques ne sont pas des centres colorés à proprement parlé, mais des pièges excitoniques conçus par une liaison hybride sp^3 . De plus, les spectres sur ensemble couplés à des simulations d'énergies d'émission ont permis de comprendre que les raies observées provenaient de la position de la fonction complémentaire sur l'un des carbones voisins, indépendamment de la nature chimique de celle-ci. La nature chimique du greffon est elle importante et permet d'accorder le décalage vers le rouge sur une gamme entre 130 meV et 200 meV, suivant son électronégativité et en fonction de la chiralité choisie. Enfin, l'angle chirale du SWCNT ainsi que son diamètre ont une importance capitale dans la sélectivité du site localisation la fonction complémentaire via le désalignement des liaisons π qui augmente la réactivité.

1.2 Préparation des échantillons

1.2.1 Synthèse

Les premiers nanotubes étudiés par Ijima étaient réalisés par arc électrique sur des électrodes de graphite à basse pression et haute température. Cette technique était initialement utilisée pour la création de fullerène. L'intérêt grandissant de SWCNTs pour leurs propriétés physiques ont conduit à un pan entier de recherche dédié à leur synthèse, ayant deux axes principaux : le contrôle de la pureté du matériau pour réduire les défauts cristallins et le contrôle de la chiralité obtenue après synthèse. Les synthèses sélectives en chiralité sont encore largement limitées mais des processus de séparation en chiralité et en longueur ont été développés et sont aujourd'hui largement efficaces et utilisés

industriellement.

Outre la synthèse de nanotubes de carbone par arc électrique les synthèses par ablation laser ou par dépôt en phase vapeur ont également vu le jour. La synthèse par ablation laser donne des nanotubes d'excellente qualité cristalline, mais présente l'inconvénient d'être difficile à mettre en place et à optimiser. Elle reste donc confinée à un usage de laboratoire. Cette technique consiste à focaliser un laser YAG sur du graphite dopé avec des particules métalliques sous atmosphère inerte. Le carbone évaporé coalesce sur un condenseur en sortie du four et forme les nanotubes de carbone. Le diamètre des nanotubes dépend de l'intensité du laser: plus celle-ci est élevée plus les nanotubes seront de petit diamètre. Les nanotubes issus de cette technique et utilisés ici sont de 1.1 nm de diamètre environ [49].

La synthèse par dépôt en phase vapeur donne les nanotubes à la chiralité la mieux contrôlée, et permet d'atteindre des tubes de plus petits diamètres [50], jusqu'à 0.7 nm. La croissance des tubes s'effectue en phase gazeuse. Un gaz carboné (CO, CH₄, ou CH₃CH₂OH, par exemples) sert de réservoir d'atomes de carbone qui vont croître autour d'une nanoparticule. Deux protocoles existent: la méthode *High Pressure Carbon Monoxide* (HiPCO) où une nanoparticule de FeCO₅ est utilisé comme précurseur et la méthode *Cobalt Molybden Catalyst* (CoMoCat) brevetée par Sigma Aldrich¹. Dans cette dernière le cobalt forme un oxyde avec l'oxyde de molybden MoO₃ qui se disperse en des nanoparticules très fines de cobalt après réaction avec le monoxyde de carbone. C'est sur ces nanoparticules de Co que croissent les nanotubes. La méthode CoMoCat présente une des meilleures sélectivité pour la chiralité: les nanotubes sont majoritairement de chiralité (6,5) et (7,5). La méthode HiPCO donne une dispersion en diamètre de 0.8 nm à 1.2 nm pour des longueurs de 100 nm à 1000 nm².

Dans cette thèse les nanotubes utilisés sont des nanotubes (7,5) synthétisés par Sigma Aldrich puis purifiés par l'équipe de Jana Zaumseil à Heidelberg ou l'équipe de Stephen Doorn au Laboratoire National de Los Alamos, aux États-Unis, qui ont subit un greffage de fonction chimique. Les nanotubes synthétisés se présentent sous forme de poudre, avec une certaine dispersion en chiralité. Un traitement pour les mettre en solution, et les disperser est nécessaire afin d'avoir l'échantillon le plus homogène possible.

¹<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/779735>

²<http://www.nanointegris.com/en/hipco>

1.2.2 Dispersion, sélection et greffage

Pour isoler les différentes chiralités de nanotubes et les séparer des impuretés en solution, il est possible d'ajouter en solution un surfactant chiral très sélectif, comme les polyfluorènes par exemple. Ces surfactants s'enroulent autour des nanotubes d'une chiralité donnée [51, 52]: le PFO-BPy s'enroule autour des nanotubes de diamètres proches de 0.7 nm et le PFH-A autour de nanotubes de diamètres proches de 1.1 nm [53]. Cependant les nanotubes mis en solution ont tendance à s'agglomérer en fagots. Ils doivent donc être séparés pour que le surfactant puissent s'enrouler. Une agitation ultrasonore (avec une pointe à ultrason par exemple) permet de les séparer mais a également tendance à créer des défauts et à les casser. Leur taille est alors réduite à quelques centaines de nanomètres. Cette dégradation des tubes peut être minimisée en utilisant en bain à ultrasons comme le fait l'équipe de Stéphane Campidelli au CEA/Saclay ou des forces de cisaillement (*shear force mixing*) comme le pratique l'équipe de Jana Zaumseil à Heidelberg, au prix d'un rendement plus faible.

Une fois cette séparation effectuée et le surfactant enroulé, la solution est centrifugée et le surnageant contenant les nanotubes individualisés est prélevé. On peut tirer profit des différences de masses volumiques ou des affinités des différents surfactants pour séparer les différentes espèces chirales par chromatographie [54, 55]. Pour des études d'électroluminescence ou des études de diffusion excitonique un tri en longueur peut également être nécessaire. Elle se fait par chromatographie d'exclusion stérique [56].

Grâce à ces méthodes de séparation, une solution de nanotubes CoMoCAT contenant initialement 41% de SWCNTs (6,5) a pu atteindre 96% de pureté [57]. L'accélération nécessaire pour réaliser cette séparation est de 150000 g. Une telle centrifugeuse est coûteuse et ne permet que le traitement d'une petite quantité de nanotubes. D'autres protocoles de séparation ont alors été développés pour ne nécessiter qu'une centrifugation à 700 g [51, 58] et repose sur la séparation spontanée des nanotubes entre deux phases aqueuses d'hydrophobie différentes. Après centrifugation, les impuretés et autres chiralités sont piégées à l'interface entre les deux phases. C'est la méthode utilisée par l'équipe de Stephen Doorn et Ming Zeng.

Les nanotubes ainsi purifiés peuvent être utilisés tels quels et déposés sur un substrat, ou bien ils peuvent subir un greffage. Ce greffage consiste à attacher une molécule de façon covalente à la surface du tube. La molécule utilisée par l'équipe de Stephen Doorn est un sel de diazonium, le 3,5-dichlorobenzène diazonium. La concentration en sel et la durée d'exposition sont ajustées pour créer statistiquement un défaut par nanotube [18]. Le diazonium peut migrer jusqu'à la surface du tube grâce à sa partie hydrophobe. La

liaison covalente s'explique par la forte densité d'électrons sur les liaisons π du graphène et la charge positive sur l'azote du diazonium (issu de la dissolution du sel dans l'eau). Ce dopage est cependant peu efficace et ne produit que quelques $\mu\text{g/mL}$.

Les nanotubes une fois synthétisés purifiés et éventuellement greffés sont déposés sur un substrat, avec une concentration adaptée à l'étude de nano-objets individuels.

1.2.3 Dépôts

Nos différents collaborateurs nous envoient les nanotubes purifiés, enroulés dans le surfactant (type PFO) et éventuellement greffés, mais le dépôt est réalisé sur place en salle blanche. Cette étape nous permet de gérer la densité d'objets déposés sur le substrat ainsi que le choix de la matrice et de son épaisseur dans laquelle sera protégé l'échantillon. Cette matrice permet de protéger les SWCNTs de la photo-oxydation. La densité recherchée doit être suffisamment faible pour permettre l'étude de nano-objets individuel - i.e. 1 SWCNT par taille du faisceau d'excitation - et l'état de surface *in fine* de l'échantillon doit être suffisamment lisse pour ne pas induire des pertes lors des expériences en cavité (voir chapitre 3). Le tout en introduisant le moins d'impuretés supplémentaires possible.

Deux techniques de dépôts sont principalement utilisés: soit la soufflette qui consiste en un dépôt de quelques gouttes sur le substrat qui est séché à l'air comprimé après 20 à 40 secondes de repos. Ou bien l'enduction centrifuge (ou spin-coating en anglais) qui consiste à faire tourner le substrat à $3000 \text{ tours.s}^{-1}$ jusqu'à séchage complet des quelques gouttes initialement déposées. Cette dernière technique est la plus reproductible et celle privilégiée.

Les nanotubes sont des émetteurs très sensibles à leur environnement. Pour mieux figer les fluctuations d'environnement, les nanotubes sont incorporés dans une matrice. Les matrices de polystyrène semblent offrir les meilleures protections jusqu'à maintenant[18, 59, 60]. Le polystyrène est un matériau suffisamment visqueux pour privilégier le dépôt par spin-coating. La concentration en polystyrène permet d'ajuster l'épaisseur de la matrice, qui est vérifiée via un profileur à stylet Dektak. Dans cette thèse l'épaisseur de l'échantillon est typiquement de 140nm.

La matière du substrat et sa qualité de surface sont importants pour la qualité du dépôts. Les miroirs diélectriques, présentés au chapitre 3, sont utilisés comme substrat se terminent par une couche de SiO_2 . Afin d'optimiser le protocole de dépôt, des test sont d'abord effectués sur du quartz fondu (Quartz QX25 Hellma). L'échantillon est ensuite observé par spectroscopie Raman à température ambiante pour avoir une première idée de la densité de nanotubes puis en photoluminescence à basse température. La densité

de SWCNTs recherchée est typiquement 1 SWCNT par $20 \mu\text{m}^2$.

1.3 Caractérisation expérimentale de l'émission des nanotubes de carbone

Dans le cadre de cette thèse, la caractérisation de l'émission des nanotubes de carbone s'effectue par photoluminescence. Les nanotubes de carbone sont excités hors résonance par voie optique et les photons collectés sont analysés spectralement ou temporellement. L'analyse spectrale est réalisée grâce à un spectromètre et l'analyse temporelle via des détecteurs de photons uniques³. Le premier type d'analyse a permis de mettre en lumière entre autres la polarisation de l'émission, les niveaux excitoniques issus des singularités de Van 't Hoff, les longueurs typiques de diffusion excitonique à températures ambiante et cryogénique, les rendements quantiques de ces émetteurs, ainsi que de comprendre les grandes variétés de spectres observés. Le second type d'analyse a permis de mesurer les dynamiques excitoniques, d'en déduire des modèles sur les niveaux énergétiques en jeu, en plus de démontrer l'émission de photons uniques [61, 62, 32].

Cette partie détaille certains travaux réalisés par photoluminescence qui permettent de mieux cerner les caractéristiques de l'émission des nanotubes de carbone observés tout au long de cette thèse et d'y apporter quelques compléments plus spécifiques par rapport à ce qui a été mentionné au cours du paragraphe 1. Après un bref rappel de la technique de photoluminescence, les caractéristiques temporelles puis spectrales de l'émission de nanotubes de carbone individuels seront discutées, avant de conclure par une étude comparative de l'état de l'art sur les sources de photons uniques dans les bandes télécoms.

1.3.1 Dispositif de photoluminescence

L'étude de la photoluminescence d'objets uniques est souvent réalisée par le biais d'un microscope confocal: les faisceaux d'excitation et de collection passent par le même objectif, focalisé sur l'échantillon. L'excitation et la collection sont séparées par des filtres⁴, puis les photons émis sont analysés par un spectromètre couplé à une CCD ou par des détecteurs de photons uniques, figure 1.3.1.(a). Dans notre dispositif, l'échantillon est placé dans un cryostat à circuit fermé d'hélium, ce qui permet un maintien à température cryogénique sur plusieurs mois.

³Photodiodes à avalanches (APD) ou détecteur de photons uniques supraconducteurs (SSPD)

⁴miroirs dichroïques ou simplement filtres passe-haut ou passe-bas

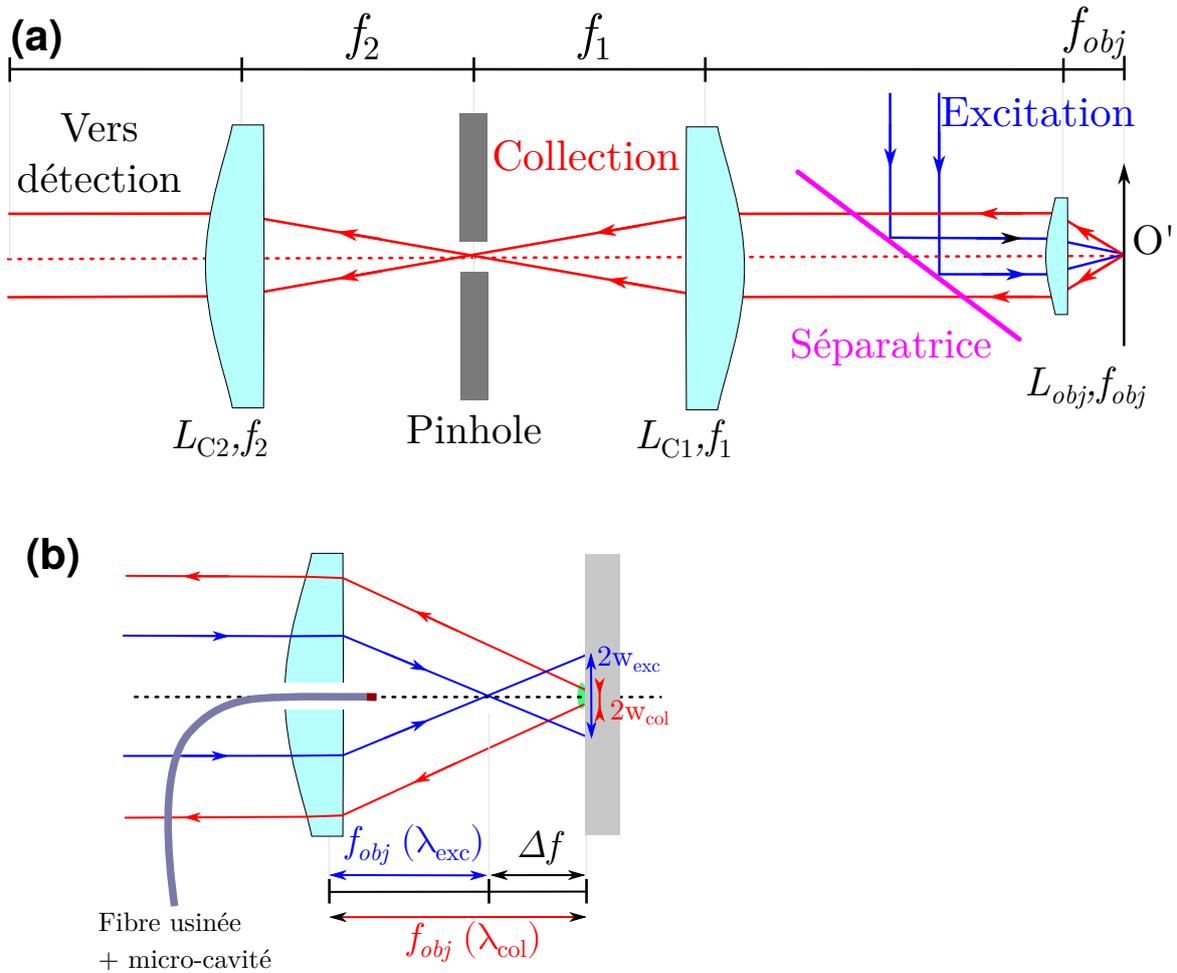


Figure 1.3.1: Schéma d'un microscope confocal (a). (b) Schéma de la lentille asphérique utilisée comme un objectif pour le microscope confocal. La fibre usinée ayant en son sommet la micro-cavité est collée dans un trou réalisé au centre de la lentille asphérique. Adapté de [63].

Les objectifs utilisés dans les études de photoluminescence possèdent généralement de grandes ouvertures numériques et de petites focales pour collecter au mieux les photons émis isotropiquement par les nano-objets. Les objectifs commerciaux usuellement utilisés pour ce genre de dispositif sont corrigés pour les aberrations chromatiques et spatiales. Or nous avons désigné notre dispositif pour pouvoir comparer les propriétés optiques du même émetteur en espace libre et en cavité et à température cryogénique (cf chapitre 4). La solution retenue a été de percer une lentille asphérique de courte distance de travail en son centre pour y coller la micro-cavité fibrée et d'utiliser cette lentille percée comme objectif pour les études de photoluminescence en espace libre, voir figure 1.3.1.(b). L'utilisation d'une lentille asphérique comme objectif conduit à des aberrations, notamment chromatiques, qui se traduisent par une distance focale qui dépend de la longueur d'onde, $f_{obj}(\lambda)$, comme représenté sur la figure 1.3.1.(b).

La lentille asphérique choisie est de focale $f_{obj} = 3.1\text{mm}$ et d'ouverture numérique $N.A._{obj} = 0.68^5$. Considérons la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 900\text{nm}$ et celle de collection $\lambda_{col} = 1350\text{ nm}$. D'après les données constructeurs, l'aberration chromatique de cet objectif conduit à un écart de focale $\Delta f \simeq 30\text{ }\mu\text{m}$ entre ces deux longueurs d'onde. Supposons que l'objectif soit focalisé pour la collection et calculons le rayon du faisceau d'excitation au niveau de la surface de l'échantillon, figure 1.3.1.(b). La largeur du faisceau de collection au niveau de la surface de l'échantillon est en limite de diffraction, et s'écrit

$$w_{0,col} \simeq 1.22 \frac{\lambda_{col}}{2N.A._{obj}} = 1.21\mu\text{m}. \quad (1.3.1)$$

Dans l'hypothèse des faisceaux gaussiens, la largeur du faisceau reste inférieure à $\sqrt{2}w_{0,col}$ sur la longueur de Rayleigh, exprimé comme

$$z_{R,col} = \frac{\pi w_{0,col}^2}{\lambda} = 3.41\mu\text{m}. \quad (1.3.2)$$

De même, si l'objectif était focalisé pour l'excitation on aurait $w_{0,exc} = 0.81\mu\text{m}$ sur $z_{R,exc} = 2.72\text{ }\mu\text{m}$. Dans le cas où l'objectif est focalisé pour $\lambda_{col} = 1.35\text{ }\mu\text{m}$, le faisceau d'excitation au niveau de la surface de l'échantillon est élargi,

$$w_{exc}(z = \Delta f) = w_{0,exc} \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta f}{z_{R,exc}}\right)^2} = 9.0\text{ }\mu\text{m}, \quad (1.3.3)$$

ce qui est loin de la limite de diffraction. La surface du faisceau d'excitation au niveau de la surface de l'échantillon sera alors de $S_{exc} = \pi w_{exc}^2(z = \Delta f) = 254\text{ }\mu\text{m}^2$. Si la densité des objets étudiés est supérieur à 1 objet par $254\text{ }\mu\text{m}^2$, alors le même faisceau peut exciter

⁵Thorlabs C330-TME-C

plusieurs objets spatialement et en collecter simultanément les photons. Afin d'améliorer la sélection spatiale, le faisceau de collection au niveau de l'échantillon peut être conjugué à un sténopé (ou pinhole en anglais), comme représenté en figure 1.3.1.(a). Pour bénéficier d'un positionnement précis du sténopé ainsi que d'un filtrage efficace mais sans trop de pertes il est préférable de choisir une lentille $L_{C,1}$ de grande focale, permettant ainsi un grandissement important $G = \frac{f_1}{f_{obj}}$. Dans notre dispositif, nous avons choisi par exemple $f_1 = f_2 = f = 200$ mm, pour $G = 64$. Le diamètre du sténopé choisi est de 200 μm afin de bénéficier d'une marge de 30% avec le diamètre théorique de 160 μm .

Pour pouvoir chercher des nano-objets, il existe deux méthodes: soit l'échantillon est déplacé, soit les faisceaux de collection et d'excitation sont déplacés collectivement. La première méthode n'est cependant pas reproductible, en particulier à température cryogénique et c'est la raison pour laquelle nous avons opté pour la seconde. Pour réaliser le balayage des faisceaux de collection, nous utilisons un miroir contrôlé électriquement. Ce miroir permet de changer l'angle d'incidence du faisceau d'excitation sur une plage de $\alpha = \pm 52.4$ mrad avec une précision 6 μrad . Son utilisation tel quel, offre deux inconvénients majeurs: d'une part la plage angulaire accessible se restreint à mesure que le bras de levier entre le miroir contrôlé et l'objectif augmente. D'autre part, le faisceau collecté en retour sera également soumis aux mêmes angles. C'est la raison pour laquelle un système 4f est ajouté entre le miroir contrôlé et l'objectif, comme représenté en figure 1.3.2. Ce système 4f est composé de deux lentilles de même focale $f_{E,1} = f_{E,2} = f_E = 200$ mm. Le miroir commandé se trouve à une distance de f_E de la première lentille et l'objectif se trouve à la distance f_E de la seconde. Ainsi les plans P_{obj} et P_M sont conjugués: un angle α imposé par le miroir commandé se retrouvera sur l'objectif. Le faisceau sur l'échantillon sera alors déplacé de $f_{obj}\alpha$. Les faisceaux d'excitation et de collection sont superposés et permet de balayer l'échantillon sans que le faisceau collecté en retour ne bouge.

L'excitation des nano-objets est réalisée avec des lasers continus⁶ pour les études spectrales, ou impulsions, de longueurs d'impulsion < 10 ps, pour les études temporelles.

1.3.2 Études spectrales de la photoluminescence

1.3.2.1 Spectre de photoluminescence

La première observation de spectres de SWCNTs isolés à température ambiante a été réalisée simultanément par Hartschuh et al. en 2003 [64] et Lefebvre et al. en 2004 [65] sur des nanotubes en suspension micellaire pour le premier contre des nanotubes suspendus entre deux piliers pour le second, figure 1.3.3.(a,b). Dans ces deux travaux, les auteurs

⁶Lasers Titane:Saphir sur la gamme 700 nm - 1100 nm

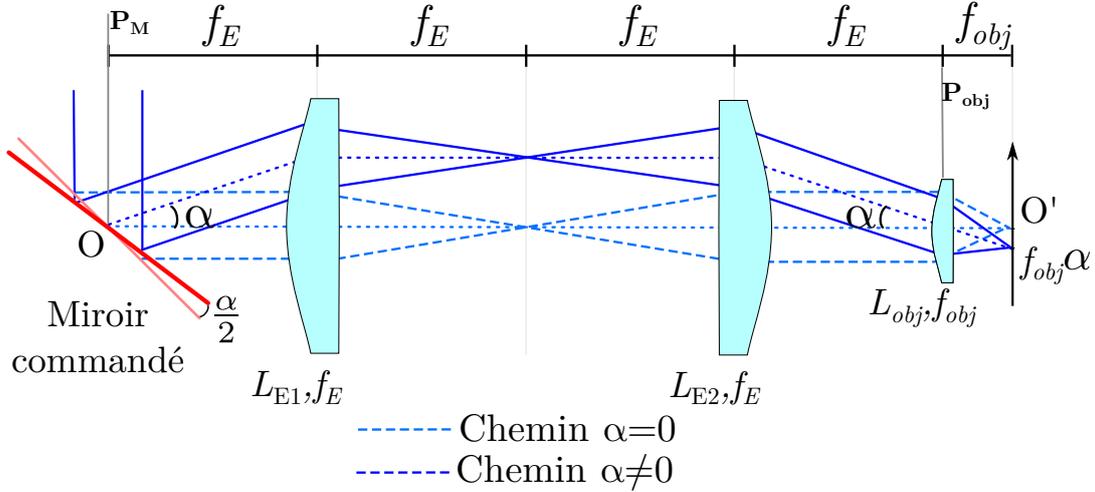


Figure 1.3.2: Schéma du balayage de l'échantillon avec un miroir contrôlable et un dispositif 4f. Adapté de

montrent que les spectres observés ont une forme lorentzienne, d'énergie correspondant à la S_{11} , figure 1.3.3.(c,e).

À température cryogénique cependant, les spectres de photoluminescence des SWCNTs ne sont plus modélisables par des fonctions lorentziennes comme représenté en figure 1.3.3.(a). Ils comportent généralement un raie principale et des rebonds asymétriques de part et d'autre de l'énergie de cette raie. La raie principale correspond toujours à la recombinaison de l'exciton localisé et se modélise par une fonction lorentzienne. Sa largeur est définie par le temps de vie et de cohérence du système. Les rebonds cependant sont issus de l'interaction de l'exciton localisé avec le bain de phonons acoustiques 1D du SWCNT. La raie principale sera donc appelée *Zero Phonon Line* ou ZPL et les rebonds seront notés PSB pour *Phonon Side Band*.

Le couplage de l'exciton avec le bain de phonon 1D habille le système à deux niveaux avec des niveaux vibrationnels, comme représenté en figure 1.3.3.(c). L'émission de photons issus de la recombinaison de l'exciton peut alors se combiner avec un processus d'absorption ou d'émission d'un phonon. Si l'absorption d'un phonon par l'exciton a lieu lors de la recombinaison, alors le photon a une énergie plus grande que la ZPL. Si un phonon est émis lors de la recombinaison, alors le photon émis a une énergie plus faible que la ZPL. Ces processus sont à l'origine des PSB qui sont symétriques en énergie par rapport à la ZPL mais asymétriques en intensité. L'absorption d'un phonon acoustique est par ailleurs moins probable à basse température que la création d'un phonon, ce qui explique cette asymétrie.

On peut vérifier le caractère thermique de l'asymétrie des rPSB et bPSB en con-

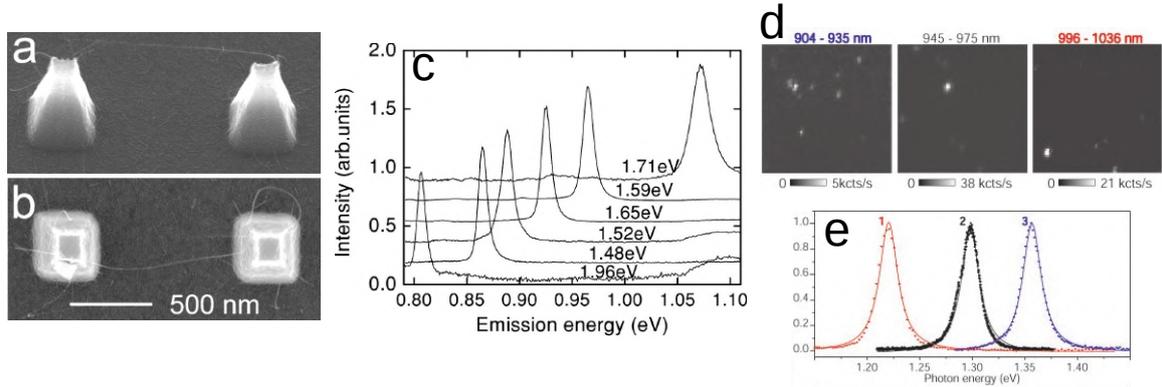


Figure 1.3.3: Photoluminescence de nanotubes de carbone isolés suspendus [65] (a-c), et enrobés dans un surfactant puis déposés sur un substrat (d) [64], à température ambiante. (a,b) Image SEM d'un nanotube suspendu entre deux piliers de silicium. (c) Exemples de spectres observés. (d,e) Cartes de photoluminescence de nanotubes de carbone isolés entourés de micelles. Les longueurs d'onde indiquées au-dessus de chaque carte donnent la gamme spectrale d'intérêt. Pour chacune de ces cartes, un exemple de spectres en pointillés est donné en (e), en respectant le code couleur, et modélisé par une fonction lorentzienne (traits pleins).

sidérant les intensités respectives des ailes de part et d'autres de la ZPL. L'intensité $I_{+\epsilon}$ (respectivement $I_{-\epsilon}$) est l'intensité de l'aile de phonon d'énergie $E_{ZPL} + \epsilon$ (resp. $E_{ZPL} - \epsilon$) et correspond à la bPSB (resp. rPSB). La bSPB faisant intervenir l'absorption d'un phonon, son intensité doit être proportionnelle au nombre d'occupation du mode de phonon d'énergie ϵ , noté n_ϵ . De même la rPSB impliquant la création d'un phonon, son intensité doit être proportionnelle à $n_\epsilon + 1$. Or les phonons étant des objets bosoniques, le nombre d'occupation suit la statistique de Bose-Einstein $n_\epsilon = 1/(\exp(\epsilon/k_B T) - 1)$. Le rapport des intensités est alors donné par

$$\frac{I_{+\epsilon}}{I_{-\epsilon}} = \frac{n_\epsilon}{n_\epsilon + 1} = \exp(-\epsilon/k_B T) \quad (1.3.4)$$

Ce rapport des intensités permet de mesurer expérimentalement la température locale du nanotube de carbone en présence du faisceau d'excitation. Ainsi, sur la figure 1.3.3.(a), le rapport des intensité $I_{+\epsilon}/I_{-\epsilon} = 0.64$ pour $\epsilon = 400 \mu\text{eV}$, ce qui conduit à une température locale de $T=10.5 \text{ K}$ quand la sonde de température de notre cryostat indiquait 9.7 K sur le porte-échantillon.

Cette description modèle n'est cependant pas représentative de la diversité des spectres de nanotubes non greffés observée et un modèle plus complet est nécessaire pour modéliser chaque spectre séparément. Ce modèle prend notamment en compte un facteur de forme qui modélise le couplage exciton-phonon, lui même dépendant de l'environnement [66,

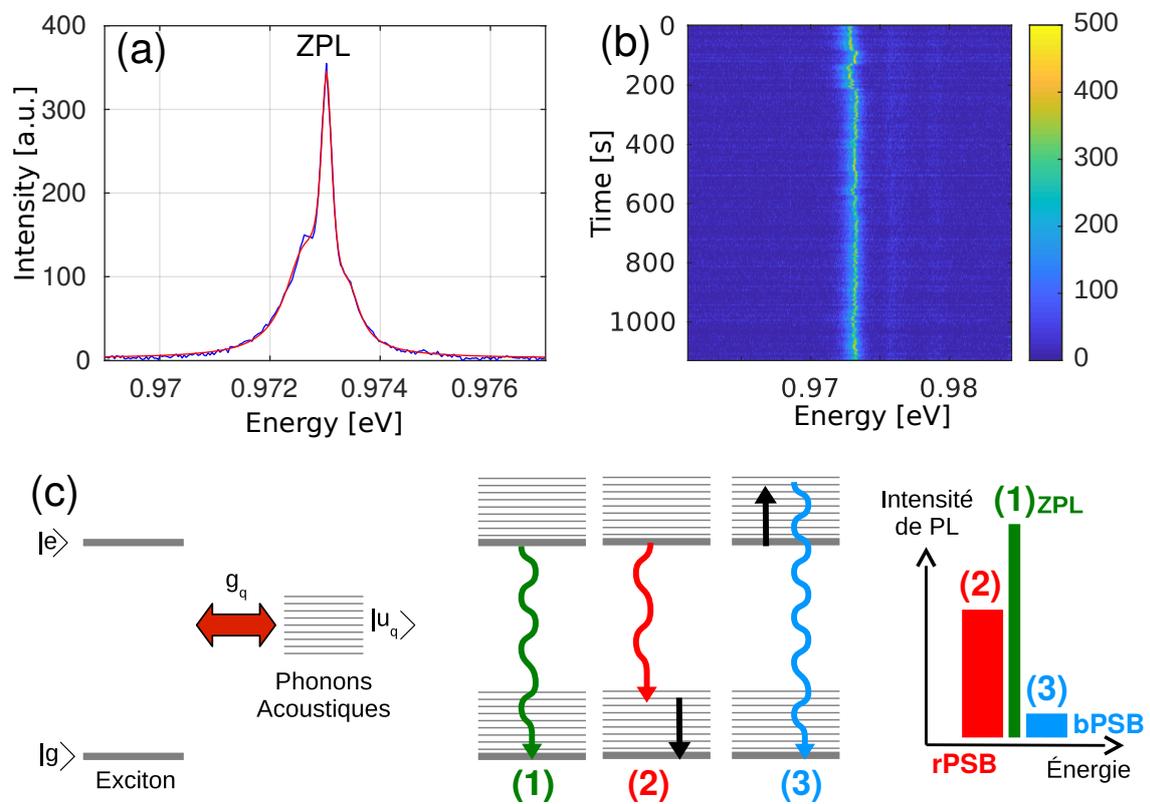


Figure 1.3.4: Exemple de spectre de photoluminescence d'un SWCNT dopé (a) et sa stabilité dans le temps (b). (c) Schéma du couplage de l'exciton avec un bain de phonons acoustiques.

67, 68]. En pratique cependant, nous nous focalisons dans cette thèse sur les nanotubes présentant des spectres comme décrits précédemment.

Outre les déformations du réseau cristallin, les fluctuations électrostatique de l'environnement du nanotube perturbent également son émission.

1.3.2.2 Fluctuations électrostatiques de l'environnement

Les nanotubes de carbone sont des objets composés uniquement d'atomes de surface. Ils sont donc par conséquent extrêmement sensibles à leur environnement local. Toute interaction avec le SWCNT, comme adsorption ou la désorption d'une charge photo-induite, l'interaction avec des molécules d'eau, avec le polymère enroulant le SWCNT etc..., est susceptible de faire varier l'énergie d'émission du tube sur une gamme du même ordre de grandeur que sa largeur. Ces phénomènes donnent lieu à la diffusion spectrale observés lors de traces temporelles, comme celle de la figure 1.3.4.(b). Les décalages d'énergie de l'émission peuvent être interprétés comme des effets Stark liés à un mouvement de charges à l'échelle nanométrique.

Du point de vue expérimental, les largeurs de raies observées sont dépendantes de cette diffusion spectrale via le temps d'acquisition: plus le temps d'observation est long, plus les raies seront élargies par moyennage. On peut caractériser la diffusion spectrale ayant lieu aux temps supérieurs au temps d'acquisition en enregistrant plusieurs spectres successifs. Plus le temps d'acquisition sera court et plus les spectres seront nombreux et plus représentatifs seront la diffusion spectrale et le spectre du SWCNT. Cependant, le rapport signal sur bruit est notre principale limite, et les temps d'acquisition inférieurs à 1 s ne sont pas envisageables. Il est alors nécessaire de réduire les sources de diffusion spectrale pour avoir des émetteurs plus stable et moins larges spectralement. L'amplitude de la diffusion dépend de l'intensité de l'excitation ainsi que de l'environnement de l'émetteur. L'environnement de l'émetteur peut être plus ou moins figé avec une matrice en polystyrène et l'excitation réduite à moins de 10 kW/cm². Pour chaque émetteur, on peut également chercher la longueur d'onde la mieux résonnante sur la gamme accessible avec nos lasers (700 m - 1100 nm) pour encore abaisser la puissance d'excitation.

Les meilleurs SWCNTs greffés observés avaient des largeurs inférieures à 100 µeV et diffusaient spectralement sur une plage inférieure à leur largeur spectrale.

1.3.3 Source de photons uniques

Au contraire des lasers ou des lampes à incandescence, les sources de photons uniques ont la capacité d'émettre des photons un à un. La quête d'une source de photons uniques

brillante et rapide s'inscrit comme un enjeu majeur pour l'optique quantique et la cryptographie quantique et son implémentation pratique requiert particulièrement une émission dans les bandes télécoms (1260 nm - 1620 nm), où les pertes des fibres optiques sont minimales. Les transitions atomiques représentent des cas idéals de sources de photons uniques, mais requièrent la manipulation complexe d'un atome unique. Une alternative consiste alors à explorer les atomes artificiels en matière condensée. Ces objets suffisamment confinés s'approchent d'un système à deux niveaux. Ils peuvent être présent sous la forme de défauts cristallins comme pour le centre NV dans le diamant, des boîtes quantiques de semi-conducteur auto-assemblées ou bien d'excitons localisés comme pour les nanotubes de carbone.

Pour créer un réseau de télécommunications quantiques, il est nécessaire d'avoir des sources pour encoder l'information, des détecteurs pour la décoder et des répéteurs pour la redondance. Les sources de photons uniques doivent donc être à la fois brillantes, sur demande, rapides (\sim GHz), stables et fiables et fonctionner à température ambiante dans la mesure du possible. Pour certaines expériences (comme l'échantillonnage bosonique) les photons doivent aussi être indiscernables, c'est-à-dire ayant une largeur spectrale limitée par le temps de vie, ce qui nécessite de réduire les causes du déphasage pur.

Dans cette partie, je décrirai l'interféromètre de Hanbury-Brown et Twiss (HBT) qui permet de montrer le caractère unique des photons émis d'une source, avant de présenter un état de l'art sur les sources de photons uniques dans les bandes télécoms.

1.3.3.1 Interféromètre de Hanbury-Brown et Twiss

L'interféromètre de Hanbury-Brown et Twiss consiste à mesurer les corrélations en intensité d'un flux de photons, grâce à deux détecteurs de photons uniques placés de part et d'autre d'une lame séparatrice. Lorsqu'un photon est absorbé par un des détecteurs, il enclenche une horloge (Start) qui ne s'éteint que lorsque le second détecteur absorbe lui aussi un photon (Stop). Le «Stop» compte alors pour un évènement enregistré au délai τ mesuré par l'horloge. L'expérience est répétée un très grand nombre de fois pour construire un histogramme du nombre d'évènements en fonction du délai. Cette mesure s'identifie à la corrélation d'intensité, qui une fois normalisée, s'écrit,

$$g^2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I^2(t) \rangle}, \quad (1.3.5)$$

où $\langle I(t) \rangle$ désigne la valeur moyenne temporelle de l'intensité lumineuse I . La normalisation des corrélations s'effectue aux temps très longs, où les deux photons détectés sont complètement décorrélés et alors $g^2(\tau) = 1$. Les évènements détectés à $\tau = 0$ corre-

spondent à deux photons émis simultanément. Pour une source de photons uniques, on s'attend donc à ce que $g^2(0) = 0$, et $g^2(0)$ caractérise la proportion de la source à émettre des paires (ou plus) de photons simultanément. On peut ainsi montrer que pour deux émetteurs uniques indépendants, $g^2(0) = 0.5$ et plus généralement, pour N émetteurs uniques indépendants, $g^2(0) = \frac{N-1}{N}$.

De façon générale, la corrélation $g^2(\tau)$ traduit la statistique d'émission de photons. On distingue trois cas limites: les sources super-poissoniennes, comme les sources thermiques qui ont tendance à émettre des groupes de photons, $g^{(2)}(0) > 1$ (*bunching*). Les sources poissoniennes que sont les lasers, telle que $g^{(2)}(\tau) = 1$ pour tout τ et les sources sub-poissoniennes que sont les émetteurs de photons uniques et qui présente un dégroupement de photons, $g^{(2)}(0) < 1$ (*antibunching*). Les sources poissoniennes et super-poissoniennes sont de natures classiques, alors que les sources sub-poissoniennes sont de natures quantiques.

1.3.3.2 État de l'art sur les émetteurs dans les bandes télécoms

Pour qu'un système soit une source de photons uniques, il doit présenter un système à deux niveaux isolé. Ce sont donc soit des atomes soit des atomes artificiels. Ceux-ci présentent un confinement électronique tridimensionnel. Pour les réaliser, on peut soit introduire un défaut profond dans une matrice, comme dans le cas des centres NV par exemple, soit confiner les électrons, comme pour le cas des nanocristaux, ou les excitons comme pour le cas des SWCNTs. Dans cette sous-partie je détaillerai l'état de l'art de sources de photons uniques en matière condensée et dans les bandes télécoms.

Émission de photons uniques dans les nanocristaux Les premiers émetteurs de photons uniques réalisés dans les bandes télécoms ont été les boîtes quantiques épitaxiées, InAs/InP (1.3 μm -1.55 μm) [69] et InAs/GaAs (1260 nm - 1300 nm) [70]. Les boîtes quantiques sont obtenus par épitaxie par jet moléculaire d'un gaz (As ou In par exemple) sur un substrat (InP ou GaAs). Les gouttes des impuretés à la surface du substrat réagissent avec les atomes en surface (In ou As) formant des nanocristaux InAs. L'émission de ces microcristaux dépend du substrat mais également de la taille du cristal. Ainsi les cristaux InAs/InP ont une taille typique de 30 nm (pour une émission dans la gamme 1.3 μm -1.55 μm), figure 1.3.5.(a,b), contre 5 nm à 15 nm (pour une émission dans la gamme 0.9 μm -1.3 μm) pour InAs/GaAs, figure 1.3.5.(d,e). Les mesures de corrélations donne des valeurs $g^2(0) < 20\%$ à température cryogénique ($T < 10$ K), voir figure 1.3.5.(c,f,g). En 2018, l'émission de photons uniques a été démontrée jusqu'à 93 K [71], ce qui commence

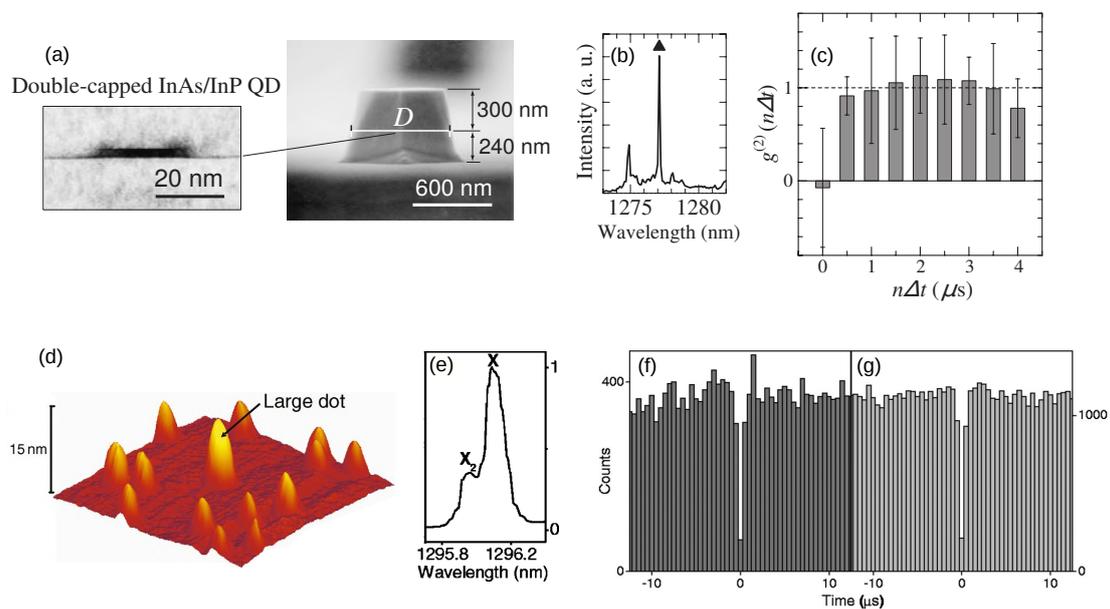


Figure 1.3.5: Comparaison de l'émission de photons uniques dans les bandes télécoms pour deux types de nanocristaux épitaxiés : InAs/InP (a-c), extrait de [69] et InAs/Ga (d-g), extrait de [70]. Les tailles des nanocristaux sont mesurées au microscope électronique en transmission (a) et au microscope à force atomique (d). L'émission de ces nanocristaux est caractérisée spectralement à température cryogénique (b) et (e), avant de mesurer la statistique de leur émission (c) et (f,g). Pour les nanocristaux InAs/Ga, les mesures de corrélations ont été réalisées à $T=5.8$ K (f) et 32 K (g).

à les rendre intéressants pour des applications de niche, car ils peuvent être refroidis à l'azote liquide.

La synthèse de nanocristaux colloïdaux par voie chimique permet également la création d'émetteurs de photons uniques dans les bandes télécoms. La synthèse des nanocristaux de sulfure de plomb par exemple présentent des émissions entre 700 nm et 1700 nm en fonction de leur taille [72]. Le contrôle de leur croissance permet de sélectionner ceux émettant dans les bandes télécoms. Une coquille de protection CdS permet une mesure de dégrouperment de photons $g^2(0) \simeq 20\%$ à température ambiante [73]. Cependant l'émission de ces nano-objets n'est pas stable: ils scintillent fortement et photoblanchissent.

Plus récemment la synthèse des nanocristaux colloïdaux s'est complexifié pour un meilleur contrôle de l'émission. Par exemple, Sayevich *et al.* ont créé des nanocristaux colloïdaux basé sur une boîte quantique de CdSe protégé par une coquille de CdS [74]. Entre le cœur de CdSe et la coquille, une couche de HgS est déposée avec une précision atomique, grâce à un contrôle thermodynamique. Suivant l'épaisseur de la couche de HgS, l'émission se décale vers le rouge jusqu'à 1250 nm avec une mesure de dégrouperment de photons $g^2(0) = 4\%$ à 1250 nm et à température ambiante.

La synthèse de nanocristaux par voie épitaxiée donne donc de bonnes puretés en terme d'émission de photons uniques à températures cryogéniques mais le dispositif de croissance est très lourd à mettre en place, et complexe à maîtriser. Au contraire, la synthèse des nanocristaux par voie chimique est relativement plus simple, et donne des sources de photons uniques à température ambiante, avec cependant le gros défaut de présenter du scintillement dans leur émission.

Émission de photons uniques de défauts dans des substrats Récemment, ce sont les émissions de défauts dans les substrats qui ont majoritairement attiré l'attention. Ici le terme "défaut" signifie aussi bien un défaut cristallin, au sens de lacune par exemple, qu'au sens de "dopant", c'est-à-dire à l'introduction volontaire d'une "impureté" chimique dans le substrat.

Les impuretés peuvent être par exemple des ions de terre rare dans un cristal receveur, comme les grenats d'yttrium et d'aluminium. L'interaction entre le champ cristallin et les électrons de la couche 4f des dopants lève l'interdiction des transitions intra-couches 4f-4f [75]. Les transitions mises en jeu sont spectralement fines (~ 10 MHz) et les temps de cohérence longs (jusqu'à 10 ms en espace libre), ce qui en fait des objets atomiques à température cryogénique [76]. Dibos *et al.* ont montré un dégrouperment de photons $g^2(0) = 15\%$ pour un dopant Er^{3+} dans un cristal Y_2SiO_5 émettant à 1536.46 nm, voir figure 1.3.6.(a,b). Cependant l'introduction d'un seul ion dans un cristal est techniquement

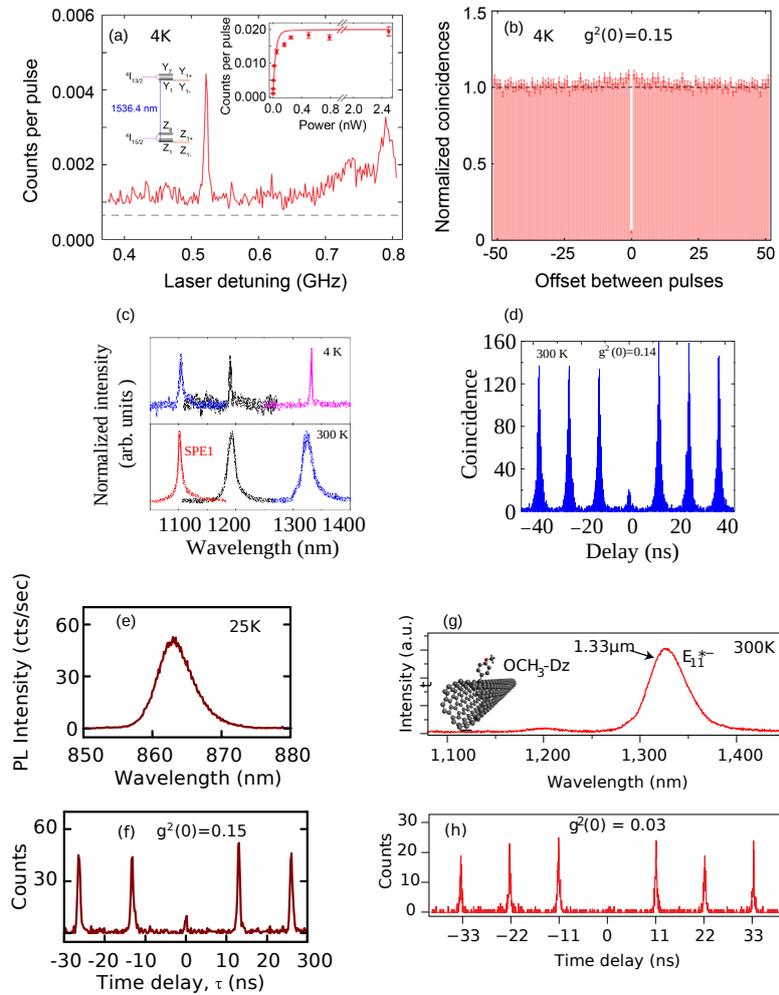


Figure 1.3.6: Comparaison des émetteurs de photons uniques issus de défauts dans une matrice, avec leurs mesures de corrélations. (a,b) Ions Er^{3+} dans Y_2SiO_5 , à 4K. Le cristal est pompé à 1536.4 nm avec un laser continu puis désaccordé pour entrer en résonance avec un défaut (a). (c,d) Défauts dans le GaN. Comparaison des spectres à température ambiante et cryogéniques (c). La mesure de corrélation associée au défaut, noté SPE1, sur (c) est représentée en (d) à $T=300$ K. Spectre (e) et mesure de corrélation (f) d'un nanotube de carbone de chiralité (6,5) à 25 K. Spectre (g) et mesure de corrélation (h) d'un nanotube de carbone greffé à température ambiante.

compliqué et requiert une grande pureté du cristal receveur qui freine son développement à grande échelle.

L'utilisation de substrats plus classiques est donc privilégiée avec d'autres défauts comme les centres NV^- dans le carbure de silicium, émettant vers 1250 nm, ou des défauts carbonés dans le silicium. Ainsi à température ambiante, un dégroupement de photons de 0.25 a été démontré avec des centres NV^- dans SiC [77]. D'autres défauts émetteurs de photons uniques (dans les bandes télécoms O) ont été observés dans le nitrure de gallium [78], figure 1.3.6.(c,d). Plus récemment, une grande diversité de défauts, émetteurs de photons uniques ($g^2(0) \simeq 0.25$ à T=10 K), dans le silicium a été mis en lumière, permettant de couvrir une plus large plage de longueurs d'onde dans les bandes télécoms (entre 1.275 μm et 1.46 μm) [79]. L'addition de défauts dans les substrats reste pour l'instant mal maîtrisée mais ils possèdent l'avantage d'être particulièrement brillants. Le principal défaut de ces substrats reste l'extraction des photons du fait du haut indice de réfraction des matrices ($n_{Si} = 3.5$, $n_{SiC} = 2.5$ et $n_{Ga} = 2.3$, à 1.3 μm), qui peut s'optimiser avec des nanostructures photoniques [80], ou en allant vers des matériaux 2D mais dont les émissions restent dans le domaine du visible pour le moment.

Enfin, les nanotubes de carbone peuvent être sélectionnés par rapport à leur émission en isolant certaines chiralités. La première mesure de corrélation sur nanotube de carbone isolé a d'abord été réalisée à température cryogénique en 2008 [61] ($g^2(0) < 15\%$, figure 1.3.6.(f)), puis à température ambiante dans les bandes télécoms en 2015, pour un nanotube suspendu [81] ($g^2(0) > 50\%$) et pour un nanotube greffé ($g^2(0) \simeq 30\%$ pour des défauts induits éther ou époxy [14] et $g^2(0) < 3\%$ pour des défauts aryle-diazonium, figure 1.3.6.(h) [15]). L'émission de photons uniques par un nanotube de carbone s'explique par la combinaison de deux effets: d'une part le piégeage des excitons dans un défaut local [61] et l'annihilation rapide des paires d'excitons par effets Auger [82]. Or les pièges fortuits des nanotubes de carbone non-greffés ne sont pas suffisamment profonds pour permettre une émission de photons uniques à température ambiante, comme pour [81], au contraire des nanotubes dopés.

Comparaison des différentes sources de photons uniques dans les bandes télécoms

Les différents émetteurs de photons uniques dans les bandes télécoms sont répertoriés dans le tableau comparatif 1.3.1, en fonction de propriétés qui nous semble particulièrement intéressantes, telles que la dispersion de l'émission σ_λ , les largeurs spectrales des émetteurs à température cryogénique, $\Delta\lambda_{cryo}$, leur rendement quantique η_{QY} qui correspond à la probabilité d'émettre un photon pour une excitation ainsi que la mesure de corrélation $g^2(0)$. Entre parenthèses est indiquée les températures de mesures du rende-

1.3. CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE DE L'ÉMISSION DES NANOTUBES DE CARBONE

Émetteurs	Boîtes épitaxiées		Nanocristaux	
	InAs/InP [69]	InAs/GaAs [70]	PbS/CdS[73]	CdSe/HgS/CdS [74]
σ_λ [nm]	20	150	100	100
$\Delta\lambda_{T\sim 10K}$ [nm]	0.2	0.2	n/a	n/a
η_{QY}	10% (300 K) [83]	20% (300 K)[84]	n/a	70% (300 K)
$g^2(0)$ [%]	10 (10 K)	<20 (10 K)	20 (300 K)	4 (300 K)

Émetteurs	Défauts en matrice				Nanotubes de carbone	
	Er ³⁺ [76]	D/Si[79]	D/GaN[78]	D/SiC [77]	nus [61, 81]	greffés [15, 18]
σ_λ [nm]	0.05	200	150	150	20	20
$\Delta\lambda_{T\sim 10K}$ [nm]	<0.05	<0.2	5	~100	0.8	0.4
η_{QY}	2% (10 K)	1-5% (10 K)	n/a	n/a	1-5% (10 K)	1-5% (10 K)
$g^2(0)$ [%]	<6 (10 K)	25 (10 K)	15 (300 K)	15 (10 K)	1< (4 K) et 60 (300 K)	<3 (300 K)

Table 1.3.1: Comparaison des différentes sources de photons uniques avec leurs références associées.

ment quantique et du dégroupement de photons.

En résumé, les nanotubes de carbone greffés possèdent pour avantage d'être des sources de photons uniques très pures à température ambiante, ainsi qu'une stabilité de l'émission. Cependant, ces objets souffrent d'un faible rendement quantique, ce qui limite leur utilisation en tant que source de photons uniques.

Conclusion

Nous avons donc vu que les propriétés optiques des SWCNTs se déduisent en partie des propriétés électroniques du graphène, mais que leur comportement est dominé par les excitons. L'émission de photons provient donc de la recombinaison de l'exciton, donnant lieu à une raie élargie par les processus de décohérence et à des ailes de phonons provenant de la forte interaction avec un bain de phonons 1D. Il est par ailleurs possible de réduire les effets de décohérence et de diffusion spectrale grâce à une matrice de polystyrène qui fige l'environnement du SWCNT. Enfin, la fonctionnalisation des SWCNTs par liaison covalente permet de mieux isoler l'exciton de son environnement, tout en décalant son émission vers le rouge. Ces types de SWCNTs sont alors des émetteurs de photons uniques robustes y compris à température unique, aux largeurs de ZPL relativement faibles à température cryogénique. Ils possèdent par contre de faibles rendements quantiques qu'il faudrait améliorer en vue d'un usage pour des dispositifs intégrés.

Chapter 2

Localisation des excitons dans les nanotubes de carbone

Contents

2.1	Localisation des excitons	51
2.1.1	Technique d'imagerie super-résolue hyper-spectrale	51
2.1.2	Résultats expérimentaux pour des nanotubes de carbone non greffés	55
2.1.3	Résultats expérimentaux pour des nanotubes de carbone greffés	57
2.2	Études de photoluminescence résolue en excitation (PLE)	61
2.2.1	Principe de la PLE	61
2.2.2	Cas des nanotubes longs de chiralité (6,5)	62
2.2.2.1	Étude en PLE	62
2.2.2.2	Étude en PLE quasi-résonnante	64
2.2.2.3	Simulation du piégeage	65
2.2.3	Cas des nanotubes greffés de chiralité (7,5)	69
2.2.4	Dégradation du greffon	70
2.3	Diffusion spectrale et corrélations	75
2.3.1	Anti-corrélation d'intensité	76
2.3.2	Corrélations spectrales	78
2.4	Puits de potentiel couplés	81
2.4.1	Observations expérimentales et représentation du système	82
2.4.1.1	Indépendance des puits	82
2.4.1.2	Super-localisation des puits	82
2.4.1.3	Mesure de polarisation	85

2.4.1.4	PLE	85
2.4.1.5	Représentation du système	88
2.4.2	Mesures de rendement du niveau du piège	88
2.4.2.1	Principe de la mesure	89
2.4.2.2	Efficacités de collection	91
2.4.2.3	Résultats expérimentaux	92
2.4.3	Mesures de temps de vie	94
2.4.3.1	Principe de la mesure	94
2.4.3.2	Réponse instrumentale des SSPD	96
2.4.3.3	Résultats expérimentaux	97
2.4.3.4	Conclusion	102
2.4.4	Modélisation	102
2.4.4.1	Dynamique du système	103
2.4.4.2	Mesure de saturation sous excitation continue	104

L'énergie de liaison de l'exciton dans les nanotubes de carbone est autour de la centaine de meV, bien supérieure à l'énergie d'agitation thermique à température ambiante. Des études ont montré qu'à température ambiante, l'exciton était libre de diffuser [85, 86, 87]. Cependant, le comportement de l'émission de l'exciton à température cryogénique présente des caractéristiques plus proches de celles d'une boîte quantique, comme la diffusion spectrale, l'élargissement inhomogène de sa raie principale, ainsi que l'émission de photons uniques. L'exciton ne semble alors pas délocalisé sur l'ensemble de la structure comme les études à température ambiante le montrent, mais se localise sur un puits de potentiel local. Ce dernier peut être dû à des défauts fortuits ou induits, dont la profondeur et la raideur influent sur l'énergie des photons émis.

Dans ce chapitre je m'appuierai sur les résultats de thèse de Christophe Raynaud sur le piégeage des excitons à basse température dans les SWCNTs (6,5), auxquels j'ai participé au début de ma thèse. Il s'agira dans un premier temps de quantifier le nombre de pièges excitoniques présents dans un SWCNT grâce à une technique d'imagerie super-résolue développée au sein de l'équipe. Dans ma thèse, j'ai appliqué cette technique au cas des nanotubes greffés. Nous discuterons le peuplement des pièges excitoniques, appuyé par des études de photoluminescence résolue en excitation, avant de nous intéresser aux corrélations spectrales et à un système exotique de pièges proches.

2.1 Localisation des excitons

La photoluminescence d'un nanotube de carbone (6,5) isolé change lorsque la température diminue (Fig. 2.1.1). L'énergie moyenne de l'émission du nanotube se décale vers le bleu et passe de 1.235 eV pour $T=295$ K à 1.225 eV pour $T=13$ K, ce qui peut être dû à un changement de taille du SWCNT ou un changement d'indice à l'extérieure. La raie large à température ambiante se fragmente en plusieurs raies sur une plage de 50 meV à mesure que la température décroît, conséquence d'une localisation de l'exciton en différents sites émetteurs. Les énergies des photons émis par les différents sites émetteurs se répartissent sur une gamme de ± 25 meV autour de l'énergie moyenne, ce qui traduit la dispersion de la profondeur des puits de potentiels qui piègent l'exciton.

À température ambiante, l'exciton peut aisément s'extraire d'un puits de potentiel local pour diffuser le long d'un nanotube de carbone, mais, aux alentours de 10 K, où $k_B T \simeq 0.8$ meV, il se trouve piégé. Cependant quelques cas particuliers existent, comme des profondeurs de puits largement supérieures à 25 meV, localisant de fait l'exciton même à température ambiante, ou comme la présence de raies d'énergie supérieure à l'énergie de référence. Afin de mieux comprendre la répartition de ces pièges excitoniques à température cryogénique, une technique d'imagerie super-résolue a été développée au sein de notre équipe. Elle tire profit des différentes énergies d'émission pour discriminer les différents sites émetteurs et les localiser sur un SWCNT isolé avec une précision inférieure à la limite de diffraction. Cette étude a été largement menée sur des SWCNTs (6,5) et sur des SWCNTs (7,5) qui ont été greffés par un sel de diazonium (voir chapitre 1).

Dans cette partie, je présenterai la technique de super-résolue hyper-spectrale développée par Théo Habrant-Claude au sein de notre équipe et exploitée par Christophe Raynaud pour l'étude des excitons piégés dans les SWCNTs (6,5) non greffés. Je développerai par ailleurs les résultats obtenus par Christophe Raynaud auxquels j'ai participé au début de ma thèse et qui ont donné lieu à une publication [88], avant de présenter les récents résultats obtenus sur les SWCNTs (7,5) qui ont été cette fois greffés aux sels de diazonium.

2.1.1 Technique d'imagerie super-résolue hyper-spectrale

La localisation des excitons résulte de la présence d'un défaut présent sur le nanotube. Il peut être structurel, lié à la cristallographie, ou induit par la présence d'un polluant à proximité du tube. Les défauts structurels ou induits de façon non volontaires (e.g. H_2O , polymère en interaction) conduisent souvent à de faibles déformations du potentiel local de quelques dizaines de meV, alors que les défauts induits par liaison covalente d'un sel de diazonium déforment le potentiel local sur une centaine de meV.

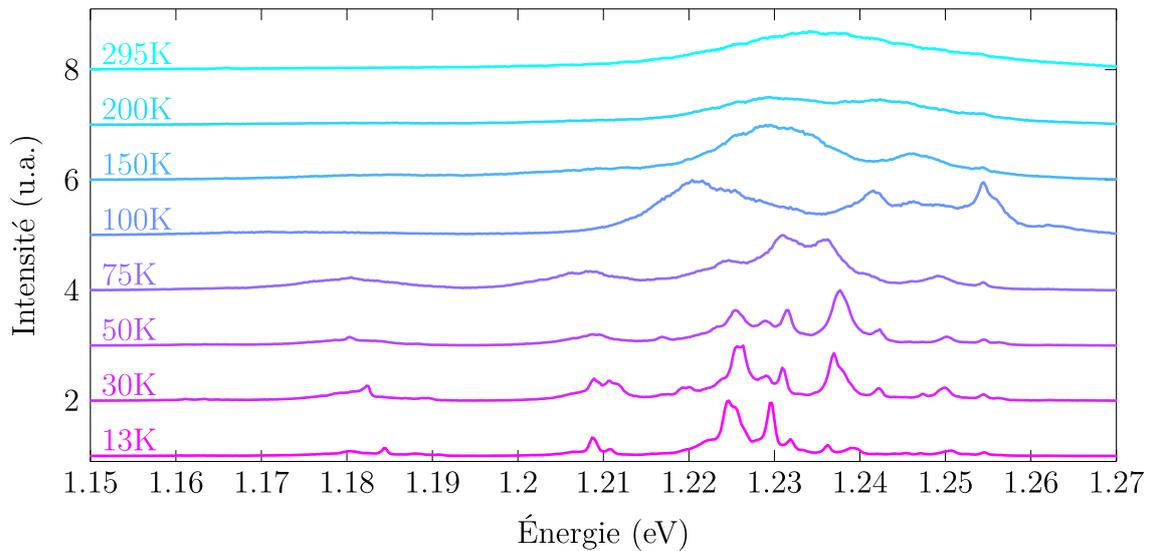


Figure 2.1.1: Spectre de photoluminescence d'un SWCNT en fonction de la température.

La distance de localisation du centre de masse d'un exciton dans un SWCNT à température cryogénique peut se déduire de l'ajustement des ailes de phonons du spectre [89]. Cette distance est comprise entre 4 nm et 10 nm [90]. Les sites émetteurs peuvent donc être considérés comme ponctuels par rapport à la limite de diffraction. Pour des mesures optiques, les émetteurs ne sont donc pas résolus spatialement directement, mais peuvent l'être grâce à la technique d'imagerie super-résolue. Celle-ci utilise la modélisation de la limite de diffraction qui suit un profil d'Airy. En modélisant numériquement l'image d'un émetteur, il est possible de pointer son centre avec une résolution en-deçà de la limite de diffraction avec précision pour peu que le rapport signal-sur-bruit soit suffisant.

Cette technique dans son utilisation classique repose sur trois conditions: l'objet analysé doit être ponctuel devant la tâche de diffraction, la réponse impulsionnelle (*Point Spread Function*, abrégé en PSF) doit être connue et la taille des pixels du détecteur doit être inférieure à la taille de la PSF. Dans ce cas, l'image obtenue par le dispositif optique donne une tâche dont la forme est celle de la PSF. Par son ajustement, le centre peut être déterminé avec une incertitude qui dépend du bruit sur les pixels du détecteur. La figure 2.1.2 schématise ce procédé.

Notre dispositif d'imagerie est composé d'un spectromètre et d'une CCD qui permet de tirer une information spectrale supplémentaire, en plus du balayage spatial de l'échantillon, et justifie l'appellation "hyper-spectrale". Nos émetteurs ayant chacun une énergie d'émission différente sur un même nanotube de carbone, l'information spectrale permet de les identifier, ce que ne permettrait pas la super-résolution classique. La pho-

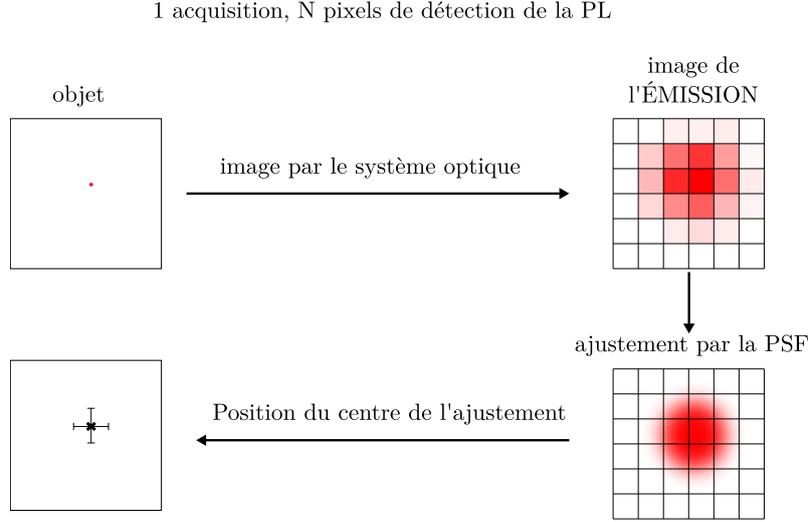


Figure 2.1.2: Principe de la super-localisation pour un objet ponctuel.

toluminescence peut donc être mesurée en chaque point et pour chaque raie observée, conduisant ainsi à des cartes spécifiques pour chaque site émetteur. Chacune de ces cartes est ensuite ajustée par la PSF, qui permet d'en déduire les coordonnées du site émetteur. Ce procédé est schématisé en figure 2.1.3.

Le balayage de l'échantillon est assuré par un miroir contrôlé électriquement conjugué à la pupille d'entrée de l'objectif grâce à un dispositif 4f (cf. chapitre 1). Les faisceaux de collection et d'excitation sont alors superposés. Dans l'hypothèse où les processus d'absorption des photons se font au même endroit que leur émission, on sonde de cette façon les sites émetteurs. Ainsi pour chaque coordonnée (X, Y) de l'échantillon, on enregistre un spectre qui peut contenir plusieurs raies comme celui de la figure 2.1.3. En post-analyse, un filtre spectral est appliqué pour reconstruire les cartes de photoluminescence associées à chaque raie observée. Les cartes échantillonnées par le pas de déplacement du miroir contrôlé sont ensuite ajustées par la PSF. Celle-ci est approchée par une fonction gaussienne bi-dimensionnelle lorsque l'émetteur est considéré comme ponctuel,

$$G(x, y) = G_0 \exp\left(-\frac{((x - x_0))^2}{2\sigma_x^2}\right) \exp\left(-\frac{((y - y_0))^2}{2\sigma_y^2}\right), \quad (2.1.1)$$

avec x et y les coordonnées spatiales, G_0 le maximum de la gaussienne, et σ_x et σ_y les largeurs de la gaussienne dans les directions x et y respectivement, x_0 et y_0 les coordonnées du maximum. Notons que les directions x et y ne correspondent pas nécessairement aux coordonnées cartésiennes du plan mais peuvent subir une rotation d'un angle θ si la PSF est déformée. Dans nos analyses cette éventuelle déformation a été prise en compte, mais

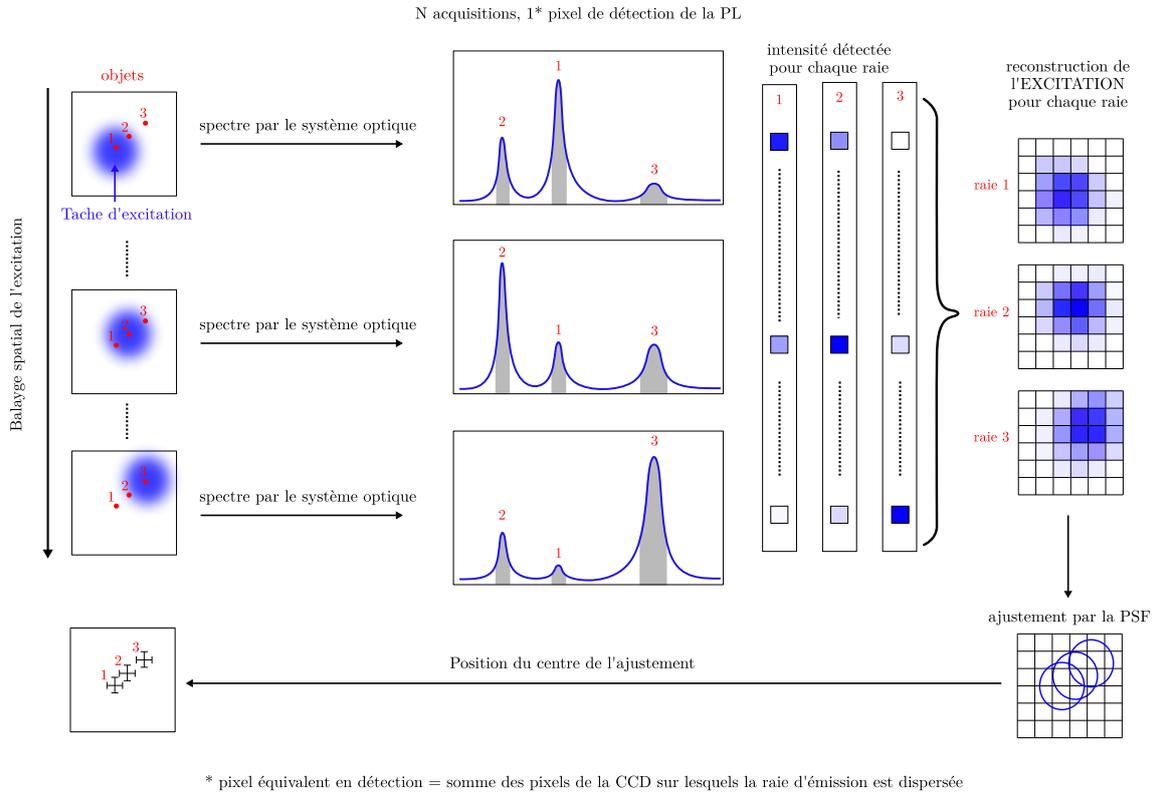


Figure 2.1.3: Principe de la super-localisation hyper-spectrale.

n'a pas été ajoutée dans l'expression précédente pour plus de lisibilité. Les paramètres libres de l'ajustement sont donc G_0 , x_0 , y_0 , σ_x , σ_y et θ . La fiabilité des paramètres obtenus dépend du rapport signal sur bruit. En principe, pour des émetteurs dont les fluctuations d'intensité sont poissonniennes, il suffirait d'enregistrer la photoluminescence sur deux pixels dans chaque direction pour résoudre l'émetteur avec une précision arbitraire. Pour des émetteurs moins stables, comme ceux des nanotubes de carbone, la résolution dépend à la fois du rapport signal sur bruit, du pas choisi mais aussi du temps de mesure devant les temps caractéristiques de dérive lente du système (thermiques, mécaniques, scintillement des SWCNTs ou photo-blanchissement).

Une fois les positions et les incertitudes obtenues, les données sont analysées. Les parties suivantes décrivent les résultats obtenus pour différents échantillons: pour des SWCNTs (6,5) non greffés d'une part, et des SWCNTs (7,5) greffés d'autre part.

2.1.2 Résultats expérimentaux pour des nanotubes de carbone non greffés

L'échantillon étudié par Christophe Raynaud consiste en des SWCNTs (6,5) qui ont été enroulés dans un polymère, le PFO-BPy, puis dispersés dans une solution de toluène et séparés par force de cisaillement. Cette séparation par force de cisaillement permet de séparer les SWCNTs sans les briser, donnant des SWCNTs de longueurs moyenne $L = 1.8 \mu\text{m}$. Les solutions de nanotubes sont synthétisées par l'équipe de Jana Zaumseil de l'université d'Heidelberg. La solution est ensuite déposée, par nos soins, par spin-coating en matrice de polystyrène sur une lame de silice fondue, sur laquelle ont été déposés des marques d'alignement qui permettent le repérage des nanotubes sur l'échantillon. L'échantillon est collé à la laque d'argent dans un cryostat à circulation d'hélium descendant à 12 K. La photoluminescence et l'excitation passent à travers le même objectif, Mitutoyo M Plan APO NIR 100x, à l'extérieur du cryostat et le signal est analysé par un spectromètre et détecté par une CCD silicium Princeton Instruments Pylon100:BR.

Un grand nombre de SWCNTs sont étudiés par la technique de super-résolution. Suivant les nanotubes, les cartes réalisées ont entre 25 et 100 points. L'incertitude de la position d'un site émetteur est estimée à 25 nm via l'analyse des statistiques de bruit ou via la reproductibilité des cartes (voir référence [91], chapitre 4). Enfin, aux positions des émetteurs peut être associée une étude en polarisation. La polarisation permet de déterminer l'axe local du nanotube de carbone avec une précision de quelques degrés et permet alors de le reconstruire comme représenté en figure 2.1.4.

Une fois les positions des émetteurs déterminés, les distances entre plus proches voisins sont calculées et leur distribution est représentée en figure 2.1.4. La distance moyenne entre plus proches voisins est de $d_{moy} = 112 \text{ nm}$ et de déviation standard $\sigma_d = 105 \text{ nm}$, ce qui s'apparente à une distribution Poissonienne. La longue queue observée dans la distribution s'étend jusqu'à 500 nm et est attribuée à des sites émetteurs non détectés. Un signal trop faible d'un site émetteur ou une résolution spectrale trop pauvre pour dissocier deux sites conduisent à leur omission et augmente ainsi facticement la distance inter-sites. Cette distribution peut être correctement modélisée par une distribution de Poisson dont la distance moyenne vaut 70 nm, avec 50% d'omission de sites.

Cette distance moyenne est à comparer à la longueur de diffusion des excitons dans les nanotubes à température cryogénique. Différentes études ont montré qu'à température ambiante la longueur typique de diffusion était comprise entre 100 nm et 800 nm[85, 87, 86, 92], mais aucune étude n'a été réalisée à température cryogénique. Cependant des mesures de mobilités électroniques dans les SWCNTs entre 80 K et 300 K ont montré

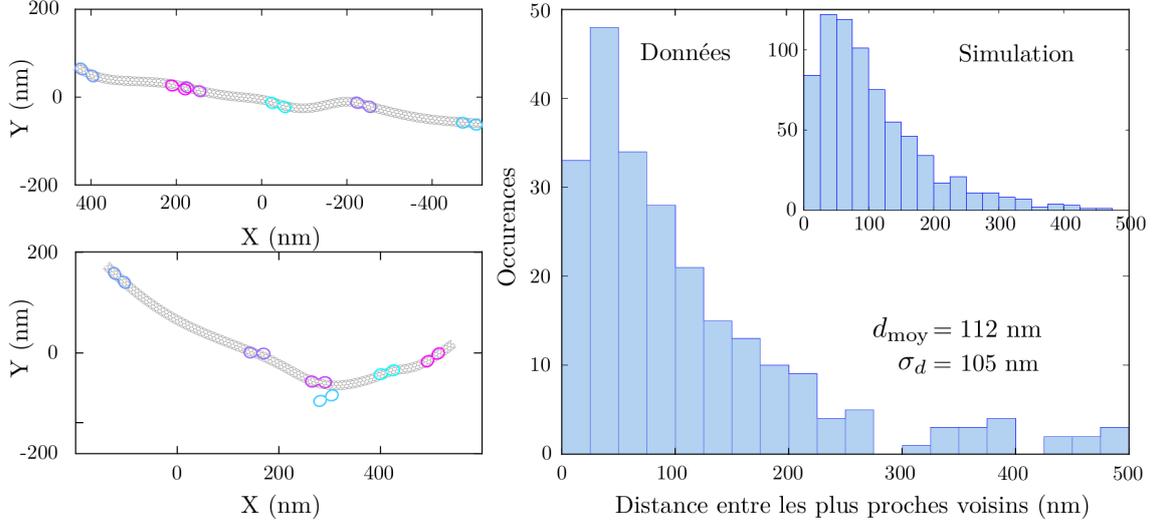


Figure 2.1.4: **Gauche**: exemples d'études en polarisation couplées à la super-localisation. Le tube a été dessiné en prenant en compte l'axe local de la polarisation de chaque site émetteur. **Droite**: distribution statistique de la distance entre de sites émetteurs voisin, $d_{moy} = 112$ nm et $\sigma_d = 105$ nm. Insert : simulation numérique de la répartition des sites émetteurs avec $d_{moy} = 70$ nm et 50% de sites émetteurs non détectés.

une dépendance en $1/T$ suggérant un coefficient de diffusion des électrons constant avec la température [93]. Ruzicka *et al.* ont montré que ce résultat semblait s'appliquer également aux excitons neutres [94]. Dans l'hypothèse d'un temps de vie de l'exciton τ_X constant avec la température, la longueur de diffusion L_D serait également constante avec la température,

$$L_D = \sqrt{2D\tau_X}, \quad (2.1.2)$$

avec D le coefficient de diffusion. Ainsi la longueur de diffusion des excitons à température cryogénique est du même ordre de grandeur que la distance moyenne entre plus proches voisins. Autrement dit, un exciton créé peut suffisamment explorer l'environnement du SWCNT pour finalement se piéger dans un puits de potentiel suffisamment profond par rapport à $k_B T$ avant de se recombiner radiativement, comme représenté en figure 2.1.5.

L'émission de photons d'un exciton piégé présente des comportements similaires à ceux d'une boîte quantique à température cryogénique, à cause du piégeage de l'exciton dans un puits de potentiel plus profond que $k_B T$. De plus l'énergie d'émission des photons dépend de la profondeur de ce piège local, ce qui peut devenir un atout puissant dans le contrôle de l'émission de ces objets: en introduisant des défauts de profondeur de puits contrôlé, on pourrait par exemple accorder l'émission. C'est ce qu'ont réussi à faire les

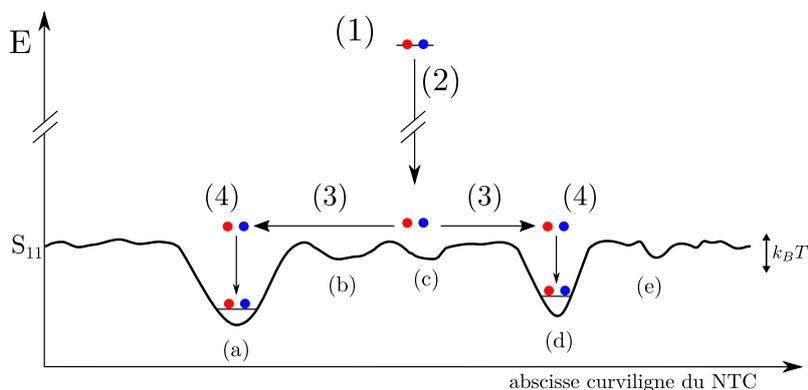


Figure 2.1.5: Schéma du piégeage des excitons. (1) un exciton est créé à haute énergie par absorption d'un photon (assisté par phonon ou non) qui relaxe par des processus non radiatifs rapides (2) avant de diffuser le long du nanotube (3) et de se piéger dans un puits profond (4) jusqu'à sa recombinaison (radiative ou non radiative).

équipes de S.K. Doorn à Los Alamos sur des tubes courts et celle de Jana Zaumseil à Heidelberg sur des tubes longs, en attachant de façon covalente une liaison chimique à la surface du nanotube.

2.1.3 Résultats expérimentaux pour des nanotubes de carbone greffés

La fonctionnalisation par liaison covalente d'un nanotube implique l'ouverture d'une liaison C-C. Un atome de carbone sera le récepteur de la fonction chimique, conduisant à une charge libre pouvant se lier à une fonction (-H, -OH ou aryle). L'addition de ce greffon crée un puits de potentiel profond d'une énergie variant entre 100 meV et 300 meV en-deçà de la bande excitonique S_{11} , dépendamment de la chiralité des nanotubes greffés et du greffon [13, 95, 15, 46, 16, 17]. Au sein d'un même greffon et d'une même chiralité, la profondeur du puits varie suivant la position de la fonction complémentaire (-H, -OH ou aryle) par rapport à la fonction chimique [18, 46] (entre 100 meV et 200 meV en-deçà de la S_{11}). Du point de vue de la physique, ces différents puits sont tous suffisamment profonds pour localiser l'exciton de façon sensiblement équivalente. En effet un exciton piégé dans l'un de ces puits ne peut plus en sortir même à température ambiante.

Les études qui suivent s'intéressent à la localisation des excitons au voisinage de ces greffons et ouvrent la question de la longueur de piégeage de l'exciton. J'ai eu accès à deux types d'échantillons pendant ma thèse et qui sont tous deux des SWCNTs greffés de chiralité (7,5). Le premier échantillon sera un échantillon de SWCNTs longs et greffés par du 2-iodoaniline, réalisé par l'équipe de Jana Zaumseil. Le second échantillon consiste en

des SWCNTs courts et greffés par du 3,5-dichlorobenzène. Les deux types d'échantillons sont dispersés par force de cisaillement (SWCNTs longs) soit par sonication (SWCNTs courts) puis enroulés dans un polymère, le PFO-BPy, avant d'être séparés, pour être finalement solubilisés dans du toluène. Notons que les types de greffons utilisés sont des sels de diazonium qui ne sont solubles que dans l'eau et pas dans les solvants organiques.

Historiquement, l'équipe de S.K. Doorn était la première à réaliser des greffages performants par la méthode du "dip-doping". Cette méthode consiste simplement à faire sécher une goutte de solution de sels de diazonium sur les nanotubes préalablement déposés par spin-coating dans une matrice de polystyrène. Grâce à de forts liens avec l'équipe de Doorn, nous avons pu avoir accès à ces échantillons en 2018. Ces mêmes échantillons donnent les principaux résultats de cette thèse. Entre temps, des efforts importants en matière de chimie ont été effectués, notamment par l'équipe de Zaumseil, permettant de greffer les nanotubes directement en solution, apportant ainsi un meilleur contrôle de la fonctionnalisation. Ce sont ces échantillons que nous avons reçu plus tard (fin 2020) et qui ont été étudiés dans un second temps par 3 stagiaires: Mayssane Selmani, Théodore Dwerniki et Capucine Beraud.

Résultats expérimentaux Afin de comparer cette étude de super-localisation à l'étude réalisée par Christophe Raynaud, nous commencerons par étudier le cas des SWCNTs (7,5) longs greffés au 2-iodoaniline de l'équipe de Zaumseil. Ces nanotubes ont été dispersés par la même méthode et par la même équipe que les SWCNTs (6,5) étudiés par Christophe Raynaud, avant d'être greffés. Cet échantillon a été étudié dans le même dispositif que les nanotubes longs de chiralité (6,5), avec cependant quelques particularités. D'une part l'excitation consiste en un laser HeNe à 632.8 nm qui est quasi-résonnant avec la S_{22} des nanotubes de chiralité (7,5). D'autre part, nous souhaitons localiser à la fois les excitons dans les pièges fortuits et dans les pièges induits. Nous devons donc détecter les spectres dans le proche infrarouge. Le spectromètre utilisé sur ce dispositif optique a été pensé avec deux sorties: l'une vers une CCD silicium (500 nm - 1100 nm) et l'autre vers une caméra InGaAs (900 nm - 1550 nm), composé d'une seule rangée de pixels, mais chacun de largeur 25 μm et de hauteur 500 μm . Le décalage vers le rouge des défauts induits par fonctionnalisation impose l'utilisation de la caméra InGaAs qui possède un bruit plus important que la caméra silicium ce qui est un peu moins favorable pour la précision de la super-localisation.

La distribution en énergie des sites émetteurs est donnée en figure 2.1.8. Elle est constituée d'une raie piquée à 1.18 eV de FWHM 25 meV. Nous avons défini qu'un site était dû à un greffon lorsque l'énergie d'émission était inférieure à 1.1 eV. La faible statistique

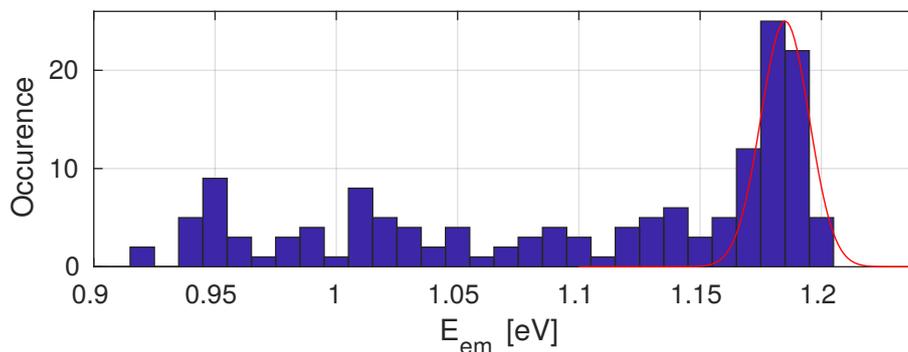


Figure 2.1.6: Distribution en énergie des sites émetteurs à $T=13$ K.

de cette étude préliminaire montre une distribution en énergie relativement constante entre 0.9 eV et 1.1 eV.

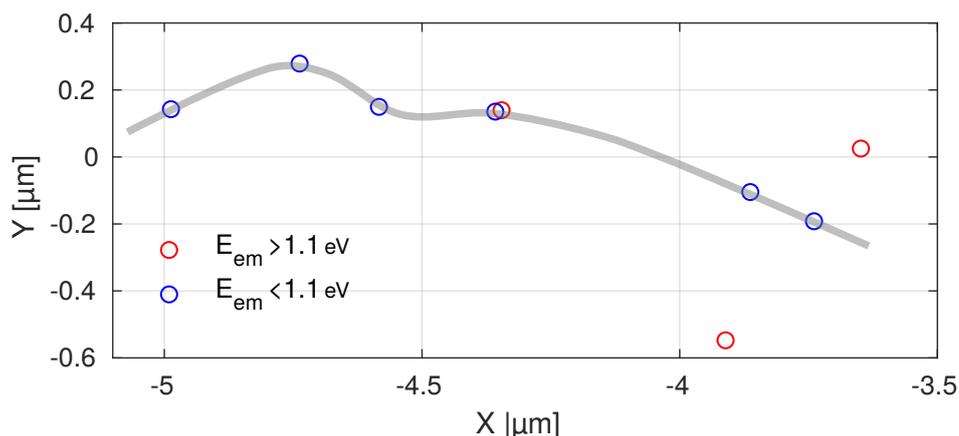


Figure 2.1.7: Super-localisation des pièges excitoniques pour un SWCNT (7,5) greffé isolé. Le dessin en gris propose une forme pour le SWCNT.

Nous avons ensuite cherché à observer les distances entre tous les sites, entre les greffons et entre sites et greffons. Pour cela nous avons dû chercher des SWCNTs isolés ce qui était plutôt rare dans notre échantillon. Nous n'avons identifié que 3 SWCNTs comme isolés, ce qui explique la faible statistique obtenue. Un exemple d'étude de super-localisation sur un SWCNT isolé est montré en figure 2.1.7. Les coordonnées des pièges sont annotés en rouge pour les énergies d'émission supérieures à 1.1 eV et en bleu pour celles inférieures à 1.1 eV. Nous n'avons pas pu mener d'étude en polarisation qui nous aurait indiqué l'axe local du SWCNT qui aurait pu confirmer le dessin proposé en gris. Pour le calcul des longueurs moyennes, les longueurs supérieures à 300 nm sont ignorées car semblent parasites. La longueur moyenne entre tous les sites vaut $\sim 140 \pm 80$ nm.

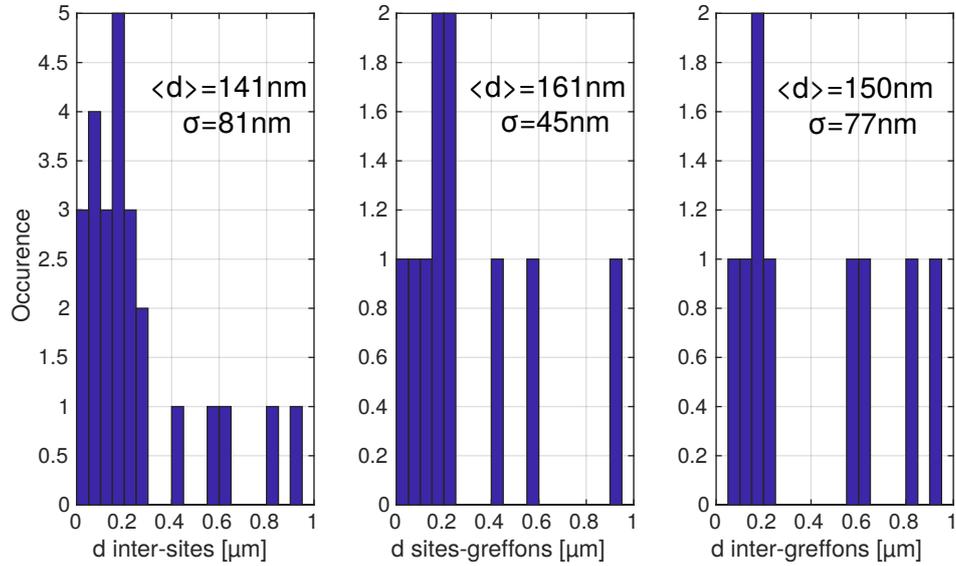


Figure 2.1.8: Distribution des distances entre tous les sites (a), entre les pièges fortuits et les greffons (b) et entre les greffons (c). La courbe rouge est une fonction gaussienne piquée à 1.18 eV et correspond à la distribution en énergie des pièges fortuits.

La longueur moyenne entre greffons et défauts fortuits est de 150 ± 80 nm et celles entre greffons vaut 161 ± 45 nm.

Les greffons ne modifient donc pas, *a priori*, la distribution des distances entre sites émetteurs. Cette observation mérite cependant d'être étayée par des mesures additionnelles pour gagner en statistique. En termes de résultats, nous nous serions attendu à un décalage de la distance entre sites vers de plus petites longueurs moyennes. En effet l'addition d'un greffon créerait un site émetteur additionnel entre deux sites fortuits, ce qui réduirait la longueur moyenne entre sites. Cette hypothèse est vraie si la longueur de capture des excitons par les greffons est petite la longueur entre les sites fortuits et si le nombre de greffons est du même ordre de grandeur que ceux des pièges fortuits. La seconde hypothèse est vraie car nous avons trouvé sur 3 SWCNTs greffés 10 greffons et 15 sites fortuits. La première hypothèse mérite, elle, d'être approfondie. Mesurer la longueur de capture des excitons par les greffons permettrait de comprendre l'irrigation des pièges par les excitons et permettrait éventuellement de comprendre les faibles rendements quantiques observés à température cryogénique qui semblent en contradiction avec les mesures d'ensemble à température ambiante.

2.2 Études de photoluminescence résolue en excitation (PLE)

La photoluminescence résolue en excitation est une technique expérimentale qui permet de sonder les niveaux d'absorption d'un objet en étudiant sa réponse en émission. Elle permet donc aussi d'observer les canaux de désexcitation de l'état excité. Dans cette partie, je présenterai le principe de la PLE avant de présenter les études menées par Christophe Raynaud pendant sa thèse et auxquelles j'ai participé, sur les nanotubes de carbone de chiralité (6,5) nus, à température cryogénique. Puis, j'ouvrirai sur mon étude aux SWCNTs de chiralité (7,5) greffés, avant de terminer par une étude plus exotique sur une reconfiguration spectrale observée.

2.2.1 Principe de la PLE

La PLE consiste à étudier le spectre d'émission d'un nano-objet, en fonction de l'énergie d'excitation. Pour les nanotubes de carbone, cette technique a été un élément de caractérisation de la chiralité des SWCNTs individuels. En effet, les SWCNTs possèdent presque toujours une résonance très marquée sur S_{22} . Le couple S_{11}/S_{22} permet presque toujours d'assigner de façon univoque une chiralité à un tube pour les SWCNTs de petits diamètres ($<1\text{nm}$) pour lesquels les résonances sont assez espacées.

Les PLE réalisées sur SWCNTs individuels ont montré qu'il existait d'autres résonances en excitation que les résonances excitoniques comme la S_{22} . Elles sont comprises comme des absorptions assistées par phonons. Notons cependant qu'au contraire d'une étude en absorption, la PLE ne permet de détecter que les niveaux d'absorption qui conduisent à l'émission d'un photon, c'est-à-dire ceux qui sont couplés au niveau de brillance de l'exciton. Au travers des études en PLE, nous souhaitons comprendre les canaux d'irrigation des pièges excitoniques que nous avons mis en lumière à température cryogénique dans la partie précédente. Nous souhaitons notamment explorer les conditions de création des excitons dans les nanotubes de carbone pour des énergies proches de la transition excitonique S_{11} : existe-il un niveau commun d'absorption permettant de peupler tous les puits simultanément, ou au contraire, du fait des pièges excitoniques locaux, les niveaux d'absorption sont-ils eux aussi locaux?

Pour répondre à cette question, nous travaillons toujours avec le même dispositif optique, à température cryogénique, $T=12\text{ K}$. Nous excitons les SWCNTs isolés avec un laser Titane:Saphir accordable par pas de 1.5 meV sur une gamme de 1.77 eV à 1.20 eV . Le laser est filtré avant détection grâce à un filtre passe-haut accordable Semrock TLP01-

1116 permettant d'obtenir un écart minimal entre l'excitation et la collection de 20 ± 5 meV. Nous ne travaillerons qu'en configuration Stokes, c'est-à-dire que une excitation plus grande que l'énergie de collection. Enfin, la puissance d'excitation est enregistrée en parallèle de chaque mesure pour servir de normalisation dans l'analyse des données.

2.2.2 Cas des nanotubes longs de chiralité (6,5)

2.2.2.1 Étude en PLE

Nous nous intéressons premièrement aux SWCNT longs de chiralité (6,5) étudiés par Christophe Raynaud. Une carte de PLE typique est donnée en figure 2.2.1.(B), pour un SWCNT dont le spectre présenté en figure 2.2.1.(A). Sur la figure 2.2.1.(B), on observe l'apparition de raies dont l'énergie centrale change avec celle de l'excitation. C'est la signature de spectres Raman. Ces raies présentent un décalage d'énergie par rapport à l'énergie d'excitation de 196 ± 1 meV et 217 ± 1 meV, ce qui permet de les identifier comme les modes G^+ et M . L'intensité de tout le SWCNT est ensuite intégrée entre 1.18 eV et 1.28 eV et représentée en fonction de l'énergie d'excitation sur la figure 2.2.1.(C). On observe sur la figure 2.2.1.(C) deux résonances principales, l'une se situant à 1.45 eV, relativement large et l'autre plus piquée à 1.34 eV.

La résonance à 1.45 eV, nommée X_2 , commune à tous les SWCNTs (voir figure 2.2.2.(b) insert de droite), est interprétée comme issue de l'état noir KK' , de moment non nul pour son centre de masse [96, 97, 98, 99, 100, 101, 102]. Elle se trouve généralement entre 180 meV et 220 meV au-dessus de la $S_{11} = 1.25$ eV pour les SWCNTs de chiralité (6,5) et provient de l'interaction de l'exciton avec les phonons du bord de la PZB. A cause de leur moment de centre de masse non nul, les excitons ne peuvent pas se coupler aux photons qui possèdent, eux, un moment très faible. Il faut donc une interaction avec les phonons de la bonne énergie $\Delta E_k = \hbar\omega_{ph}$ pour permettre la création ou la destruction de l'exciton d'énergie $E_X + \Delta E_k$, où E_X est l'énergie de l'exciton brillant et ΔE_k la différence d'énergie entre l'exciton brillant et l'exciton noir.

Enfin, la résonance située vers 1.34 eV est elle aussi commune à toutes les raies d'un même objet (figure 2.2.2.(b)) et serait issue d'un processus similaire à la résonance X_2 , c'est-à-dire une absorption sur l'état noir KK' assistée par un phonon d'énergie $\Delta E_k \simeq 65$ meV, d'après Vora *et al* qui l'avaient également observée à température ambiante [101]. Cependant, le comportement de cette raie au sein de notre échantillon, composé d'une seule espèce chirale, n'est pas constant: les intensités et même leur existence varient d'un SWCNT à l'autre. Ceci suggérerait une origine liée à l'interaction du SWCNT avec l'environnement. Pour pouvoir conclure quant à la nature de l'absorption en jeu dans

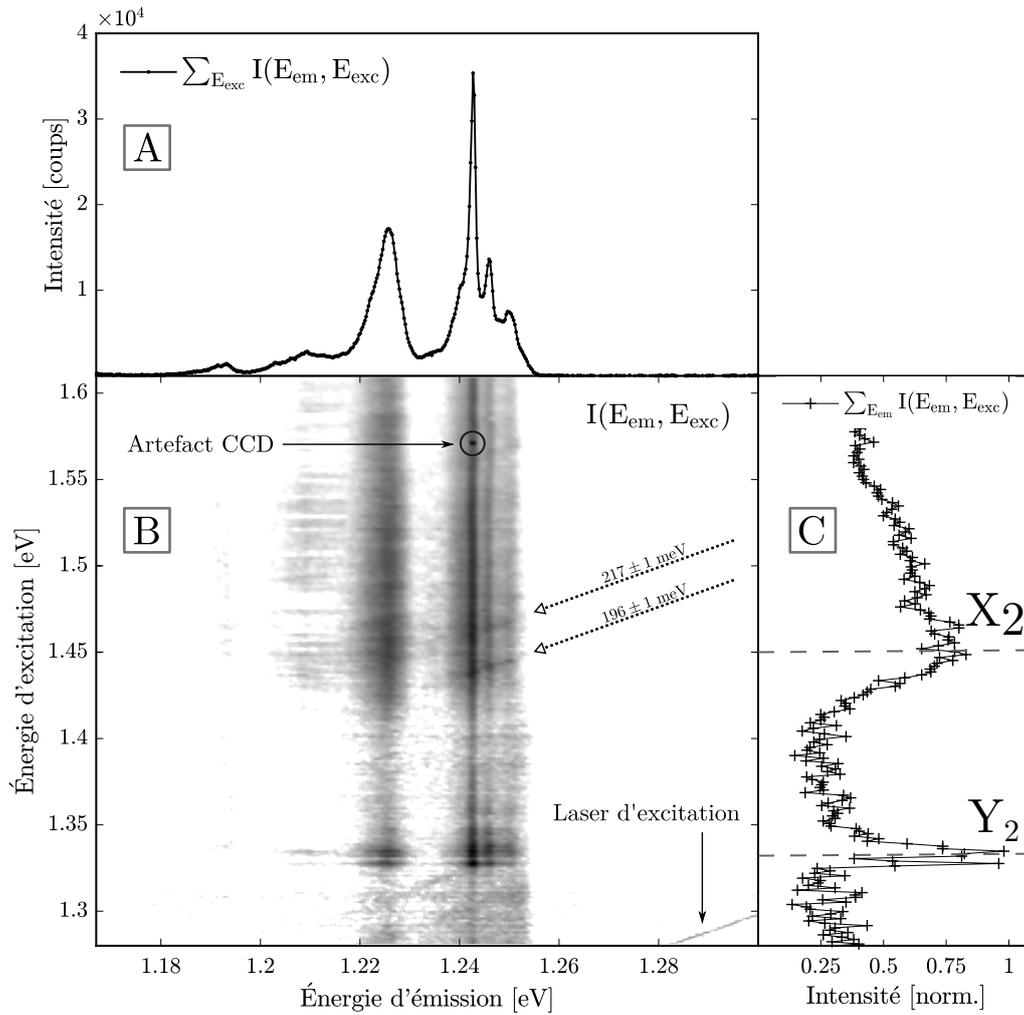


Figure 2.2.1: Exemple de PLE. (A) spectre du nanotube étudié. (B) carte de PLE. (C) Intensité de tout le spectre en fonction de l'énergie d'excitation.

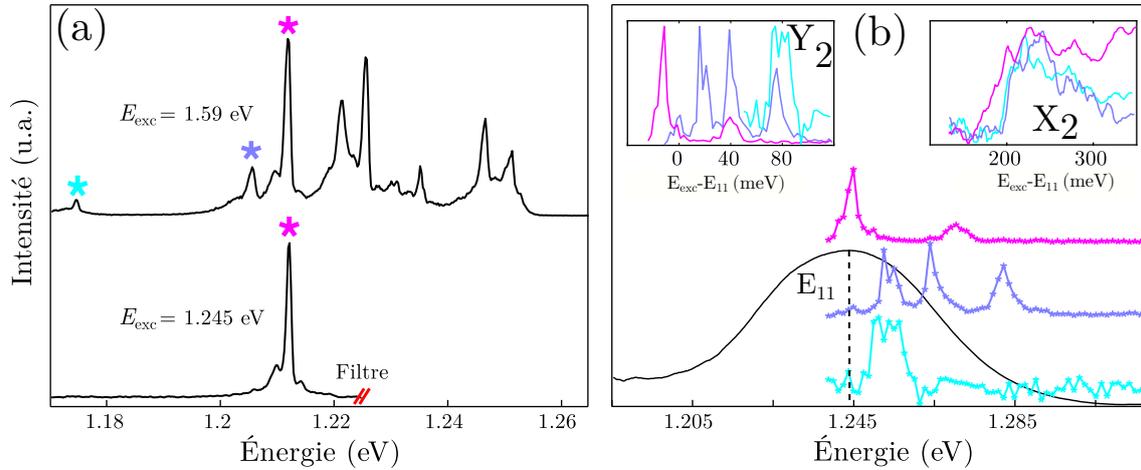


Figure 2.2.2: Exemple de PLE quasi-résonnante. (a) spectre du nanotube étudié pour deux énergies d'excitation. (b) Résultats de la PLE superposés à la courbe de photoluminescence sur ensemble: il n'existe pas une énergie collective qui serait absorbée sur l'ensemble du nanotube. Insert de droite : la résonance X_2 a lieu pour toutes les raies. Insert de gauche : la résonance Y_2 n'existe pas pour toutes les raies.

cette résonance (assistée par phonon ou non), il faudrait pouvoir observer la transition symétrique, c'est-à-dire, celle qui implique l'émission d'un phonon depuis l'état noir. Or la gamme d'énergie de cette raie tomberait aux alentours de 40 meV en-deçà de la S_{11} et serait noyée dans les autres raies de photoluminescence.

2.2.2.2 Étude en PLE quasi-résonnante

Nous avons vu qu'il existait pour les différents pièges d'un même SWCNT des voies d'excitation communes résultant de l'interaction exciton-phonon. Nous voulons maintenant tester si une excitation quasi-résonnante, au plus proche de la S_{11} , donnerait lieu à un niveau d'absorption commun à tous les sites émetteurs ce qui serait la signature d'exciton S_{11} délocalisés. Pour cela nous tirons profit de la distribution en énergie des sites et cherchons à exciter les pièges émettant le plus dans le rouge, avec une excitation la plus proche du niveau de l'exciton libre S_{11} , comme représenté en figure 2.2.2.(a). Nous sommes ici limités par notre filtrage spectral du laser et nous ne pouvons pas approcher l'énergie d'excitation de moins de 20 meV de l'énergie d'émission sans être ébloui.

Un exemple de PLE quasi-résonnante est donné en figure 2.2.2.(b) en fonction de l'énergie d'excitation. Les raies d'intérêt et les courbes de PLE respectives suivent le même code couleur. L'absorption sur ensemble y a été superposé en traits pleins noirs, d'énergie centrale E_{11} . La PLE de chacune des raies est représentée sur la figure 2.2.2.(b), insert de gauche, en fonction de l'écart entre l'énergie d'excitation et la E_{11} , en respectant

le code couleur. On observe deux comportements : d'une part dans la gamme spectrale de la S_{11} , l'excitation des différents pièges n'a pas lieu aux même énergies, ce qui montrent que la raie S_{11} se sépare en plusieurs composantes spectrales locales. D'autre part, les flux de photons en photoluminescence sont bien plus importants pour des énergies d'excitation dans cette gamme quasi-résonnante que sur la résonance X_2 , ce qui montre que ces états sont très bien couplés avec les états qui luminescent.

2.2.2.3 Simulation du piégeage

Ces résultats remettent en cause la vision de la figure 2.1.5, qui propose des puits espacés reliés par un niveau contribuant à une S_{11} délocalisée. Or les résultats des PLE montrent qu'un tel niveau n'existe pas. Le profil énergétique du nanotube de carbone est donc plus chaotique du fait des nombreux points d'interaction avec l'environnement (polymère qui l'entoure, polluants etc...). Afin de confirmer cette hypothèse, une simulation du profil énergétique a été réalisée et les spectres d'émission ont été calculés. Les résultats présentés ici proviennent de l'article [88] et prennent en compte les données expérimentales des SWCNTs de chiralité (6,5), pour un nanotube de longueur 1 μm .

Simulation du profil énergétique. Pour simuler nos résultats expérimentaux nous souhaitons d'abord simuler le profil énergétique de piégeage du centre de masse de l'exciton. Pour cela nous nous appuyons sur les observations expérimentales de la figure 2.1.4 qui donne une distribution spatiale des pièges aléatoire avec une distance moyenne entre pièges de 110 nm. La profondeur de ces pièges est elle aussi aléatoire et vaut entre 20 meV et 50 meV en-deçà de la raie S_{11} à température ambiante et suit une distribution gaussienne (pour les pièges appartenant à la S_{11}) comme le montre la figure 2.1.6 pour les SWCNTs (7,5) greffés. On considère le cas simplifié d'un exciton de masse $m = 0.2m_0$, où m_0 est la masse de l'électron dans un piège parabolique tronqué. L'écart en énergie entre niveaux est donné par la relation

$$\hbar\omega_0 = \frac{\hbar}{a} \sqrt{\frac{V_t}{m}}, \quad (2.2.1)$$

où V_t est la profondeur du puits de potentiel et a la largeur du puits. Celle-ci est estimée à partir du modèle d'ajustement du spectre complet des SWCNTs (ZPL et ailes de phonons, comme montré au chapitre 1) et vaut entre 3 nm et 10 nm. Notons que les nombreux pièges excitoniques ne permettent pas de résoudre pour chacun de ces puits les ailes de phonons et donc de déduire la largeur du puits. Celle-ci est mesurée sur des SWCNTs (6,5) ne comportant qu'une seule raie [66, 67]. Ainsi, $\hbar\omega_0 = 15 - 30$ meV ce qui conduit

à 2 à 3 états confinés dans chaque piège. Pour assurer une continuité du profil aléatoire, une longueur de cohérence spatiale entre les puits a été fixée à 16nm. La distribution spatiale simulée est représentée en figure 2.2.3.(a).

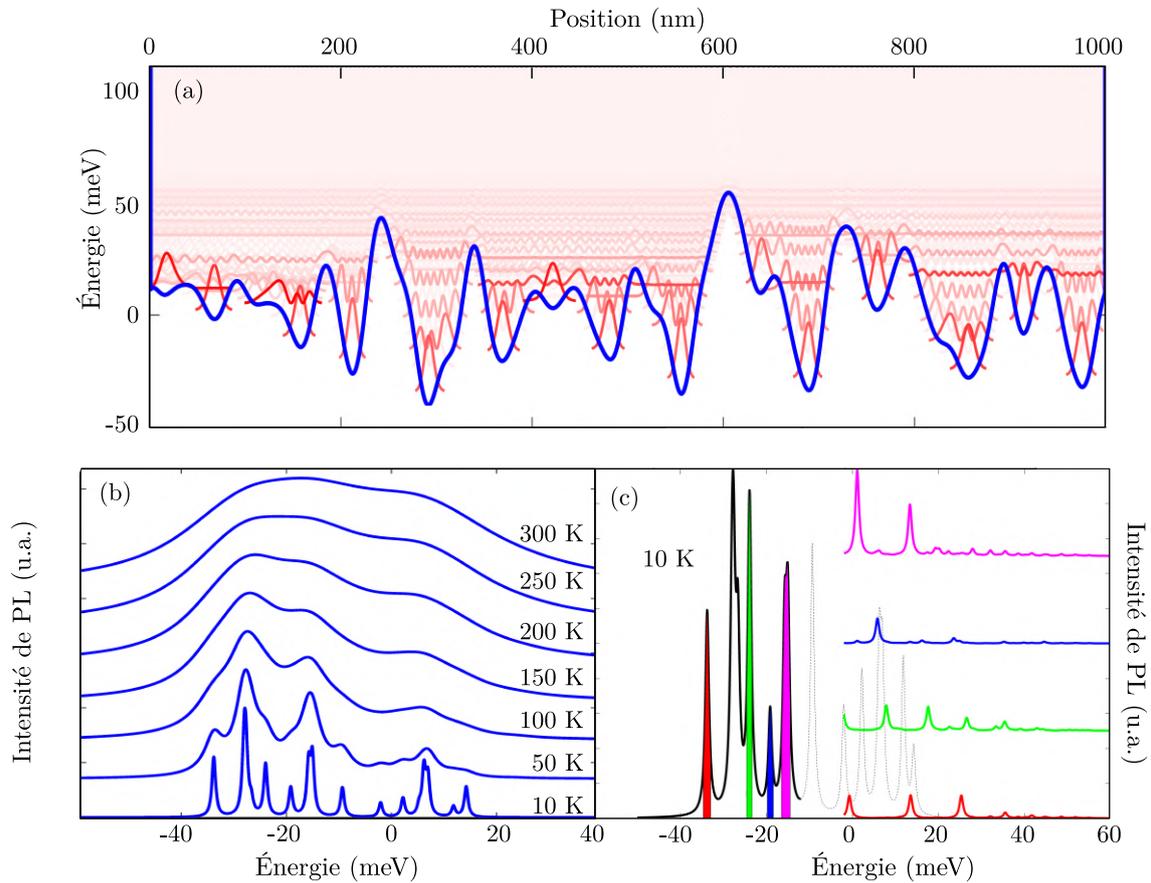


Figure 2.2.3: Simulation de la photoluminescence d'un nanotube de carbone avec un profil d'énergie pour l'exciton aléatoire. (a) exemple du profil énergétique vu par l'exciton avec les fonctions d'onde calculées pour chaque puits. La couleur indique la variation entre 1 et 0 du couplage lumière-exciton. Plus le couplage tend vers 0 plus la couleur est blanche. (b) Spectre de photoluminescence simulé en fonction de la température. (c) PLE simulée de ce même nanotube.

Résolution numérique de l'équation de Schrödinger Une fois le profil aléatoire énergétique obtenu, l'équation de Schrödinger 1D est résolue numériquement pour trouver les énergies propres et les fonctions d'onde associées à un exciton 1D de masse $m = 0.2m_0$ pour un SWCNT de 1 μm de long dans chacun des niveaux des différents puits. L'hamiltonien utilisé pour l'équation de Schrödinger 1D est discrétisé spatialement par Δx et s'écrit [88]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Delta x^2} \hat{A} + \hat{V}, \quad (2.2.2)$$

où \hat{A} est la matrice carrée correspondant à la version discrète de l'opérateur $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ et \hat{V} est l'opérateur discret correspondant à la valeur de l'énergie du profil aléatoire $V(x)$. Les fonctions d'onde obtenues sont représentées en rouge sur la figure 2.2.3.(a) à leurs énergies propres. Le code couleur indique la valeur de la force du couplage entre la lumière et le dipôle et est définie comme $f_i \propto \left| \int \psi_i(x) dx \right|^2$, où ψ_i est l'enveloppe de la fonction d'onde.

Simulation du spectre en photoluminescence. Il s'agit dans un deuxième temps de simuler le spectre de photoluminescence d'un SWCNT de 1 μm de long. Pour cela un exciton est créé aléatoirement dans la structure et est libre de diffuser [103]. Cependant il n'est pas possible d'utiliser le potentiel $V(x)$ car les niveaux d'énergie accessibles (séparés de l'ordre de 10 meV) par l'exciton sont discrets à l'échelle de $k_B T$. Il est alors utile d'utiliser le potentiel quantique de Bohm [104], qui dit que le potentiel ressenti par la particule quantique est l'énergie de l'état quantique de densité de probabilité la plus forte à chaque position x le long du SWCNT. Ce potentiel est noté $U(x)$ et peut être discrétisé. Ainsi, l'équation de diffusion peut s'écrire [88]

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - \frac{1}{\tau(T)} N - \frac{\partial(A(x)N)}{\partial x}, \quad (2.2.3)$$

où N représente la densité d'exciton, D est le coefficient de diffusion, $\tau(T)$ est le temps de vie de l'exciton pris dépendant de la température et $\partial_x(A(x)N)$ décrit le potentiel non-uniforme. L'espace et le temps sont discrétisés en éléments infinitésimaux Δx et Δt respectivement conduisant l'équation précédente à être réécrite en fonction des probabilités pour l'exciton soit de rester au même endroit, p_s , soit d'aller à droite $p_d(x)$, soit d'aller à gauche $p_g(x)$,

$$N(x, t + \Delta t) = -\frac{\Delta t}{\tau} N(x, t) + p_s N(x, t) + p_g(x + \Delta x) N(x + \Delta x) + p_d(x - \Delta x) N(x - \Delta x). \quad (2.2.4)$$

Le terme $-\Delta t/\tau$ est la probabilité de recombinaison de l'exciton Les probabilités p_s , p_d et p_g s'expriment comme

$$\begin{aligned}
 p_s &= 1 - \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} \\
 p_g(x) &= \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} (1 - B(x)) \quad \text{où} \quad B(x) = \frac{\Delta x A(x)}{2D} \\
 p_d(x) &= \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} (1 + B(x)) \quad A(x) = \frac{2D}{\Delta x} \frac{e^{-(x-\Delta x/2)U/k_B T} - e^{-(x+\Delta x/2)U/k_B T}}{e^{-(x-\Delta x/2)U/k_B T} + e^{-(x+\Delta x/2)U/k_B T}}, \quad (2.2.5)
 \end{aligned}$$

avec $k_B T$ l'énergie thermique, et U le profil énergétique simulé discrétisé tel qu'à chaque position de l'exciton sur le SWCNT, une énergie d'émission lui est associée. Δx a été fixé à 0.3 nm et $\Delta t = 0.25\Delta x^2/2D$, avec $D = 900 \text{ nm}^2.\text{ps}^{-1}$, tel que la longueur de diffusion à température ambiante soit de 200 nm [66]. L'exciton est libre de diffuser sur un temps maximale de 5τ . La position de l'exciton (et donc son énergie d'émission) est enregistrée dès lors qu'il se recombine. Le spectre d'émission est ensuite calculé comme une fonction lorentzienne centrée sur l'énergie d'émission dont la largeur est une fonction de la température imposée de façon simpliste comme $25T/300$. Cette simulation pour 1 exciton est répétée 10000 fois et les spectres obtenus sont sommés.

Un exemple de spectre simulé pour le profil énergétique donné en 2.2.3.(a) est présenté en figure 2.2.3.(b) pour différentes températures entre 10 K et 300 K et en supposant une excitation non résonnante sur des niveaux délocalisés. Avec cette simulation en fonction de la température, on retrouve de façon qualitative la fragmentation des niveaux observés en figure 2.1.1 lorsque la température diminue.

Simulation de la PLE à température cryogénique. Enfin, la PLE est simulée en considérant l'absorption des états excités. Celle-ci est proportionnel à la force d'oscillateur calculée préalablement pour chaque état des différents puits. La largeur énergétique des états excités est imposée à 2 meV comme observé expérimentalement sur la figure 2.2.2.(b). A température cryogénique, lorsqu'un exciton est créé au voisinage d'un site absorbant il se désexcite non-radiativement vers le puits de potentiel le plus proche et émet depuis ce niveau. La PLE est simulée pour les raies colorés du spectre en figure 2.2.3.(c). La PLE a été arrêtée à 20 meV de la raie la plus énergétique pour reproduire les conditions expérimentales de la figure 2.2.2.(b). Nous avons choisi de nous concentrer sur les raies les moins énergétiques pour pouvoir sonder les niveaux dans le spectre d'absorption centré à 0 eV (traits noir, figure 2.2.2.(b)).

On observe pour les 5 raies colorés 2 à 4 résonances en excitation qui ne se superposent en général pas aux raies spectrales du spectre (lignes grisées, figure 2.2.3.(c)), ce qui tend à montrer qu'à température cryogénique, la longueur limitée de la diffusion de l'exciton conduit à considérer les sites émetteurs au sein d'un SWCNT comme des émetteurs localisés indépendants. Ainsi, les pièges excitoniques peuvent en pratique être considérés

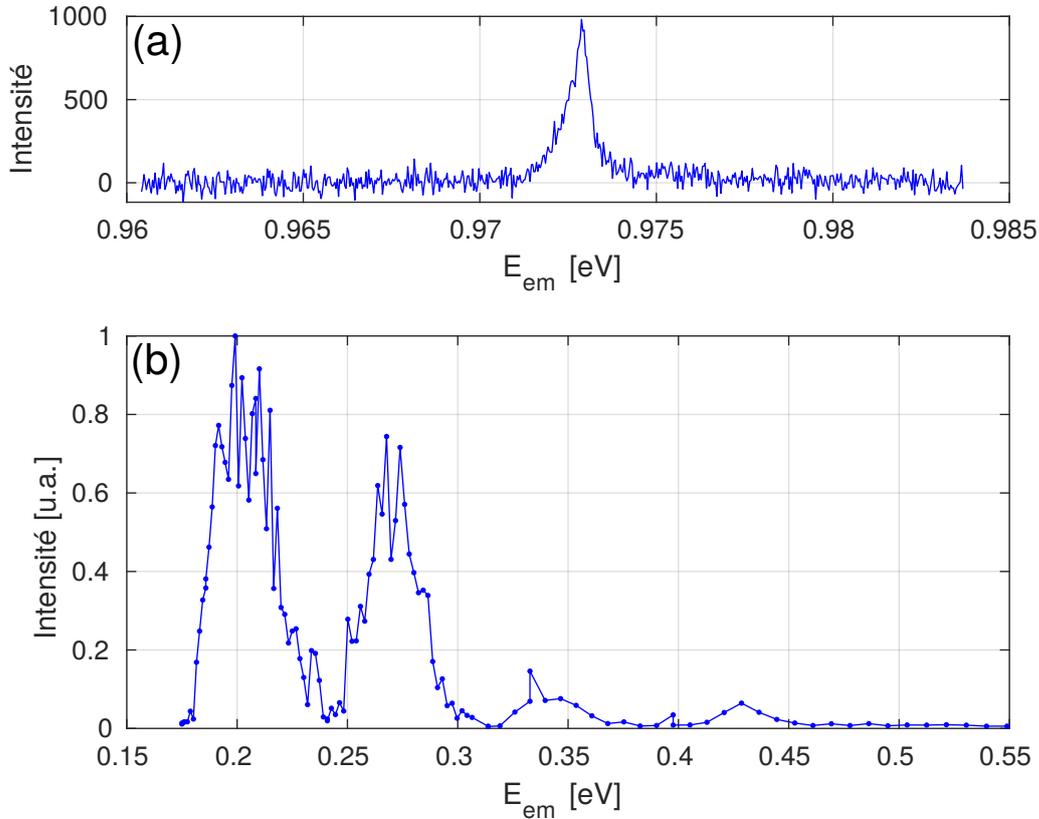


Figure 2.2.4: Exemple de PLE (b) pour un centre coloré dont le spectre est représenté en (a).

comme des boîtes quantiques indépendantes les unes des autres et sont réparties de façon aléatoire le long du nanotube. Elles peuvent cependant être excitées uniformément pour une excitation à haute énergie mais sélectivement pour une énergie quasi-résonnante.

2.2.3 Cas des nanotubes greffés de chiralité (7,5)

L'addition d'un greffon sur un nanotube ne modifie que localement le paysage énergétique vu par l'exciton et crée localement un puits de potentiel de 100 meV à 200 meV pour le centre de masse de l'exciton. L'émission de l'exciton piégé dans un puits est alors décalée vers le rouge, ce qui nous laisse la possibilité d'étudier en PLE quasi-résonnante les niveaux absorbants au voisinage de puits mais également ceux directement dans le puits.

Nous utilisons dans cette approche des nanotubes de chiralités (7,5) de longueur $L < 1 \mu\text{m}$ et qui ont été greffés avec du (3,5) dichlorobenzène [105, 15]. Ce sont les échantillons préparés par l'équipe de Doorn à Los Alamos et qui seront ensuite utilisés en cavité dans le chapitre 4. Notons la double utilité d'étudier cet échantillon : d'une part comprendre les

états absorbants mis en jeu dans les SWCNT greffés et d'autre part utiliser ces résonances pour exciter plus efficacement les émetteurs, en réduisant la puissance incidente et ainsi les effets indésirables tels que l'échauffement ou la diffusion spectrale photo-induite. Nous utilisons deux lasers continus Titane:Saphir. L'un permettant de balayer les longueurs d'onde de 700 nm à 1000 nm et l'autre de 950 nm à 1100 nm. J'ai tenté dans ma thèse de mettre en place un dispositif non-linéaire de soustraction de fréquence qui aurait permis de balayer les longueurs d'onde jusqu'à 1200 nm. Ce dispositif fonctionne mais les puissances mises en jeu sont trop faibles pour pouvoir obtenir une excitation suffisante. Nous nous contenterons donc de la gamme 700 nm à 1100 nm, à puissance quasi-constante, $P_{exc} = 1 \pm 0.3$ mW, mesurée pour chaque acquisition.

Un exemple de PLE est montré en figure 2.2.4.(b), pour un centre coloré émettant à 0.9725 eV (figure 2.2.4.(a)), après normalisation du flux mesuré par la puissance surfacique de l'excitation. La PLE a été réalisée avec une précision de 3 meV maximum sur l'énergie d'excitation. Elle est tracée en fonction de l'écart de l'énergie d'excitation à l'énergie d'émission. On observe deux résonances principales, à 200 meV et 270 meV au-dessus de l'énergie d'émission et deux résonances secondaires à 340 meV et 430 meV. La résonance à 200 meV se trouve à environ 1.17 eV et est attribué à la S_{11} des SWCNTs (7,5), avec une largeur totale d'environ 25 ± 5 meV. La résonance à 270 meV peut être attribuée à la résonance Y_2 puisqu'elle se trouve à 70 meV de la S_{11} . Elle est également dotée de deux raies comme déjà observé sur certains SWCNTs (6,5). Les résonances Y_2 et S_{11} ont par ailleurs les mêmes intensités. Pour compléter cette étude en PLE, une étude de super-localisation sur les pièges fortuits et induits serait nécessaire pour identifier les états absorbants et leurs distances au greffon. Enfin une étude de super-localisation couplée à une étude en température permettrait d'observer l'irrigation du piège excitonique induit, dû à la diffusion de l'exciton.

2.2.4 Dégradation du greffon

Pour aller plus loin dans une PLE que nous avons initiée sur le système présenté en figure 2.2.5.(a) en rouge nous avons cherché à observer la photoluminescence de la raie à 1339 nm avec une excitation quasi-résonnante. La question était de savoir si la raie à 1336 nm était un niveau du même piège que la raie à 1339 nm et s'il était possible de pomper ce niveau pour en récolter la photoluminescence à 1339 nm. Pour filtrer correctement le laser, nous avons eu pour idée d'utiliser la micro-cavité fibrée Fabry-Pérot comme filtre spectral (de largeur 0.3 nm), résonnante pour la raie à 1339 nm. Le laser utilisé est une source accordable en longueur d'onde (1330 nm à 1500 nm) et en puissance (de 0.2 mW à

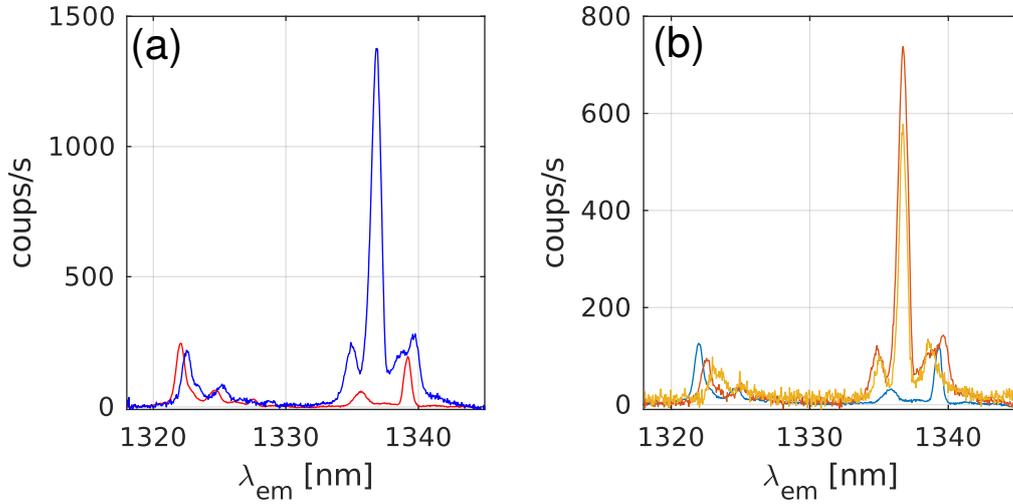


Figure 2.2.5: Modification du spectre du système étudié. (a) En bleu, le système initial et en rouge le spectre modifié. (b) Comparaison des spectres après étude en température. Bleu: spectre initial, rouge : spectre avant montée en température et jaune, spectre après étude en température.

20 mW). La cavité impose un faisceau de diamètre 3 μm au niveau de l'échantillon, ainsi qu'une atténuation de 10^4 lorsque le laser est hors-résonance. Les densités de puissance varie donc entre $7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ce que nous avons jugé suffisant pour une excitation résonnante. Pour récolter la photoluminescence le temps de pose a été fixé à 10 s. Cependant, une perturbation mécanique a décalé la cavité qui est rentrée en résonance avec le laser à 1336 nm et $P=5 \text{ mW}$ pendant plusieurs dizaines de secondes. Suite à cette forte irradiation à 1336 nm, le spectre de l'objet a immédiatement été observé en espace libre. On observe qu'il a été modifié comme présenté en figure 2.2.5.(a) bleu par rapport au spectre initial rouge.

Comme la physique de l'émission d'un SWCNT est principalement lié à l'environnement local nous en déduisons que l'illumination subie par le SWCNT a permis une reconfiguration de cet environnement vraisemblablement photo-induite. En effet la surtension calculée à 1336 nm au niveau de l'échantillon pour une finesse de 3750 vaut 1175. En prenant en compte les différentes pertes potentielles, la densité de puissance surfacique était comprise entre $1 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $10 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les effets thermiques sont exclus car trop faibles (l'absorption du silicium vaut 10^{-7} à 1.33 μm) en plus d'entrer en compétition avec le fonctionnement du cryostat ($T=9 \text{ K}$) et les effets non-thermiques sont privilégiés. Parmi les effets photo-induits, une relocalisation de la fonction complémentaire au greffon dans la maille cristalline pourrait être responsable du changement de spectre observé. Cela nécessite cependant la rupture d'une liaison covalente dont les échelles d'énergies va-

lent environ 4 eV pour les liaisons C-C et C-H alors que l'énergie du laser vaut 0.928 eV, ce qui semble peu probable. D'autres effets photo-induits pourraient être responsables de cette observation, comme une réaction photo-induite avec l'environnement du nanotube et les charges libres. Notons que les changements de conformation du greffon, au même titre que la nature de la fonction complémentaire au greffon, n'influent pas sur les énergies d'émission [42].

Pour tenter d'en apprendre plus, nous avons essayé plusieurs illumination pour reconfigurer une nouvelle fois notre système et essayer de comprendre dans quelle mesure ce phénomène serait réversible ou non. L'ensemble des illuminations essayées sont répertoriées dans le tableau 2.2.6 en fonction de la date. Le début de cette expérience consistait donc en une PLE quasi-résonnante commencée le 04 février 2022. Le 07 février 2022 nous avons observé le changement de spectre. Les premiers essais d'illumination n'ont rien donné, certainement car les temps d'exposition était réellement faibles et que nous excitons hors-résonance avec la cavité. Le 10 février nous avons effectué un recuit à 50 K ($k_B T \simeq 4$ meV) pendant plusieurs dizaines de minutes pour voir si la température pouvait aider à reconfigurer le système, sans succès, figure 2.2.5.(b). Sur cet échantillon nous n'avons pas de repères ce qui implique que nous sommes incapables de retrouver un SWCNT après un cycle en température. C'est la raison pour laquelle nous ne sommes pas remonté au-delà de 50 K, température à laquelle la PL du SWCNT devenait trop large spectralement pour l'observer sous des temps d'intégration raisonnables (1 min). Puis nous avons essayé de mettre la cavité à résonance avec le laser pour amplifier l'intensité locale. Plusieurs essais infructueux ont eu lieu avant dégradation totale du système le 21 février.

Date (MM-DD)	02-04		02-07		02-08		02-09			02-10		02-11			02-21			
	λ_{exc} [μm]	1.31	1.33	1.336	1.336	1.31	1.33	1.336	1.336	-	1.341	1.339	1.341	1.341	1.337	1.341	1.341	1.33
P [mW]	1.8	1	5	10	10	1.8	1	1	1	-	2	10	10	10	10	10	10	10
Exposition [min]	>10	20	?	0.1	0.1	5	5	?	-	-	0.1	1	2	5	10	10	10	10
Résonnant	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	-	-	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Remarques	4 essais	-	Change	-	-	-	2 essais	-	Recuit \rightarrow 50K	-	-	-	-	-	-	$\times 2$	$\times 2$	Change

Figure 2.2.6: Récapitulatif des essais sur l'illumination du SWCNT.

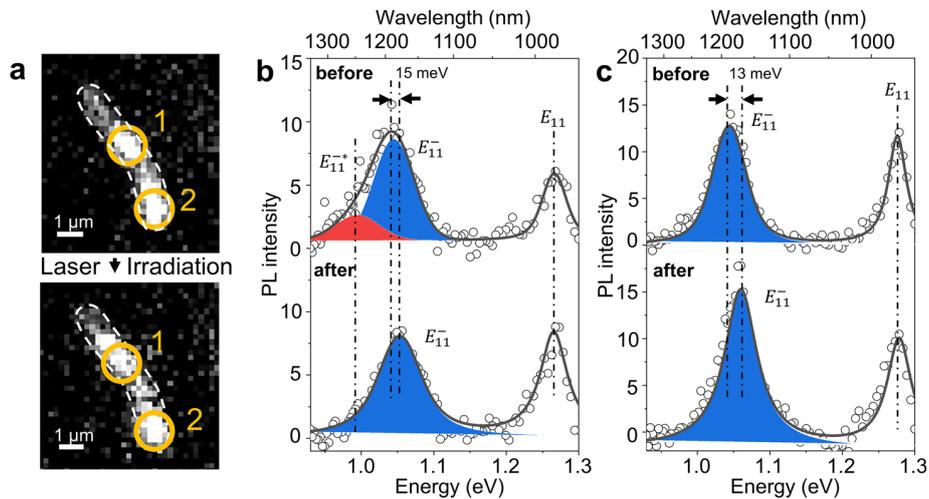


Figure 2.2.7: Effet de l’illumination sur un SWCNT isolé. Haut : Avant illumination. Bas : Après illumination. (a) Imagerie super-résolue de photoluminescence du SWCNT. Deux zones d’intérêt sont identifiées et annotées 1 et 2 dont les spectres sont représentés en (b) et (c) respectivement. Tiré de [106].

Ce phénomène a également été observé et étudié de façon plus systématique par une équipe de l’université de Maryland [106], à température ambiante. Ils ont observé que sous une illumination d’une lampe à décharge de Xénon, avec une densité de puissance $\sim 10 \text{ mW.cm}^{-2}$ le spectre d’émission d’ensemble de SWCNT déjà greffés avait tendance à être modifié: la E_{11}^{*-} disparaissait au profit de la E_{11}^* et cette dernière se décalait d’une dizaine de meV vers le bleu. Une étude systématique sur quelques dizaines de SWCNT isolés en imagerie super-résolue à température ambiante a permis de confirmer ces observations d’ensemble, figure 2.2.7. Des simulations par DFT et TD-DFT ont ensuite été effectuées pour expliquer ce phénomène en supposant que la reconfiguration du spectre émergeait d’un déplacement de la fonction complémentaire vers le niveau le plus stable thermodynamiquement. Cette étude pencherait donc en faveur d’une relocalisation soit du greffon soit de sa fonction complémentaire.

Enfin, notons que l’illumination d’une solution peut être utilisée comme levier de contrôle du greffage avec certains types de greffon, comme le montre une étude parue en 2021 de l’équipe de Jana Zaumseil [17]. Il a notamment été observé, avec le greffon présenté en figure 2.2.8, que lorsque la réaction se déroulait dans le noir, les spectres de photoluminescence ne présentaient pas de raie correspondant à la E_{11}^* . Celle-ci pouvait être privilégiée par illumination sous rayonnement UV, figure 2.2.8. Ces observations ont été interprétées par Settele *et al.* comme la radicalisation de la fonction aniline du greffon sous UV permettant une attaque sur les carbones dont les orbitales étaient les mieux ori-

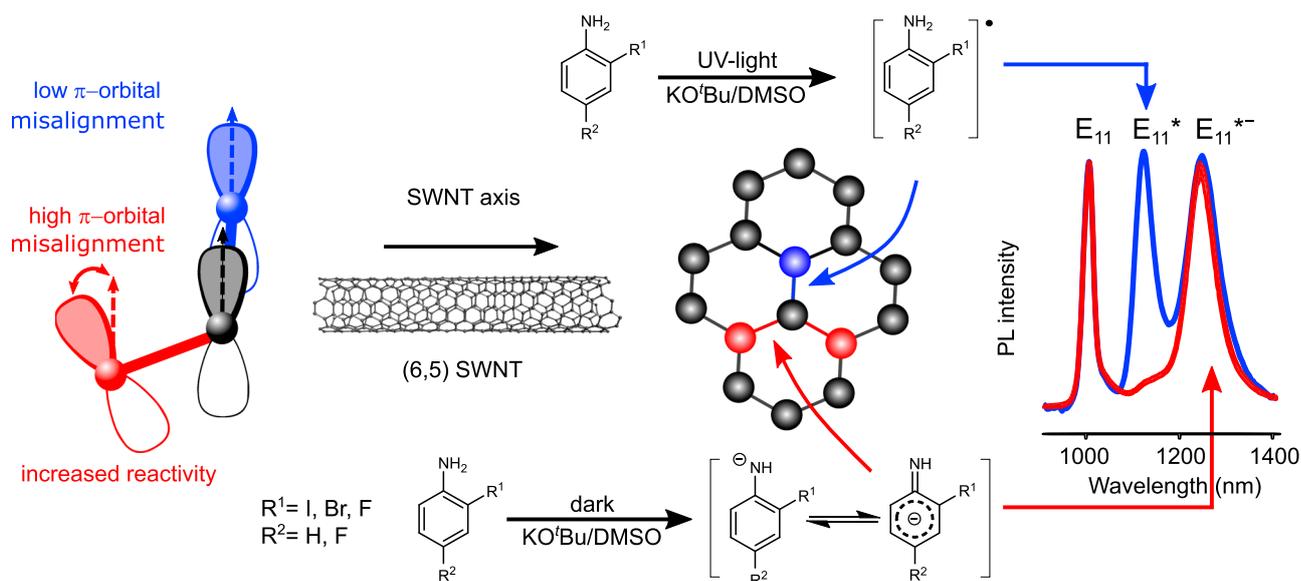


Figure 2.2.8: Proposition de schéma réactionnel lors du greffage en présence ou en absence de rayonnement UV. Tiré de [17].

entées radialement, alors qu'en l'absence d'UV, la protonation de cette fonction aniline est privilégiée et l'attaque s'effectue sur les carbones aux orbitales les moins radialement orientées.

2.3 Diffusion spectrale et corrélations

Les études temporelles de l'émission donnent des informations sur la stabilité de l'émission, avec des précisions de la ms lorsqu'un détecteur de photons uniques est utilisé, ou de l'ordre de la seconde si l'information spectrale de l'émission est souhaitée. Le second cas permet d'avoir accès à la dynamique de systèmes couplés entre eux. Pour les nanotubes de carbone déposés sur un substrat, les interactions avec l'environnement (PFO-BPy, polystyrène, substrat, charges libres ...) sont nombreuses, ce qui influe sur les énergies d'émission (décalage de l'émission par rapport à la S_{11}), mais également sur la stabilité de l'émission (variations d'intensité). La stabilité temporelle des propriétés d'émission de chaque puits est donc un indicateur nanométrique des variations temporelles de l'environnement, mais également de la portée de ces variations. C'est pourquoi les corrélations d'intensité et de positions spectrales des différents puits sont riches en information.

Dans cette partie, nous étudierons en premier lieu un phénomène rare que nous n'avons observé qu'une seule fois, une anti-corrélation d'intensité. Dans un deuxième temps, la diffusion spectrale et les corrélations des énergies d'émission pour des pièges fortuits et

des pièges induits seront étudiées.

2.3.1 Anti-corrélation d'intensité

La trace temporelle en figure 2.3.1.(a) montre l'évolution de l'intensité émise par un SWCNT (6,5) sur 200 s sous une excitation d'énergie $E_{exc} = 1.59$ eV à 2 kW.cm^2 . On observe pour chacune des raies soit de la diffusion spectrale soit des variations d'intensité allant jusqu'à l'extinction pour la raie à 1.218 eV, annotée par une étoile rouge. Plus spécifiquement, on observe des anti-corrélations d'intensité entre la raie rouge et la raie bleue, séparées de 3 meV : lorsque l'une est allumée, l'autre est éteinte. Ce phénomène est observé plusieurs fois sur 200 s, ce qui est interprété comme un changement local de l'environnement diélectrique. Pour compléter l'étude de ce SWCNT, une mesure de super-localisation des raies bleue et rouge a été menée dans les mêmes conditions que la trace temporelle. Bien que les incertitudes soient fortes du fait du scintillement de l'émission de ces raies, une distance d'environ 150 nm a été trouvée.

Le changement local de l'environnement pourrait provenir d'un déplacement de charge électrique entre deux positions spatiales conduisant à un splitting d'environ 3 meV. Cependant cette hypothèse du basculement entre deux énergies, E_{11} et E_{11}^- , est peu probable car le splitting est trop faible par rapport aux valeurs connues ($\Delta E \simeq 10$ meV) en plus d'être incompatible avec les mesures de super-localisation. On pourrait alors envisager un niveau noir et un niveau brillant dans le même puits dont les symétries sont altérées par la présence de la charge avec transfert de force d'oscillation.

L'intensité de chacune de ces raies est tracée en fonction du temps sur la figure 2.3.1.(b), en respectant le code couleur (bleu ou rouge) et la somme des intensités est tracée en noir. Cette dernière n'est pas constante et montre qu'une diminution de la raie rouge ne conduit pas à une augmentation de la raie bleue dans les mêmes proportions. Plus précisément, lorsque les deux raies sont visibles, la raie bleue contribue à $40\% \pm 5\%$ de la somme et la raie rouge à $60\% \pm 5\%$. Lorsque la raie rouge disparaît complètement l'intensité de I_1 vaut 70% de la valeur moyenne de I au cours du temps. Deux modèles peuvent expliquer ces observations.

Le premier modèle, schématisé en figure 2.3.2, suppose qu'il n'existe qu'un seul puits. En présence d'une charge, le niveau brillant (raie bleue) bascule vers un état gris (raie rouge) sur plusieurs échelles de temps. Pour des temps de basculement inférieurs au temps d'intégration les deux états sont visibles, mais lorsqu'il est supérieur au temps d'intégration seul un des deux états est visible. Les deux états étant un peu différents ils n'auraient alors pas le même rendement quantique, ce qui expliquerait que la somme des

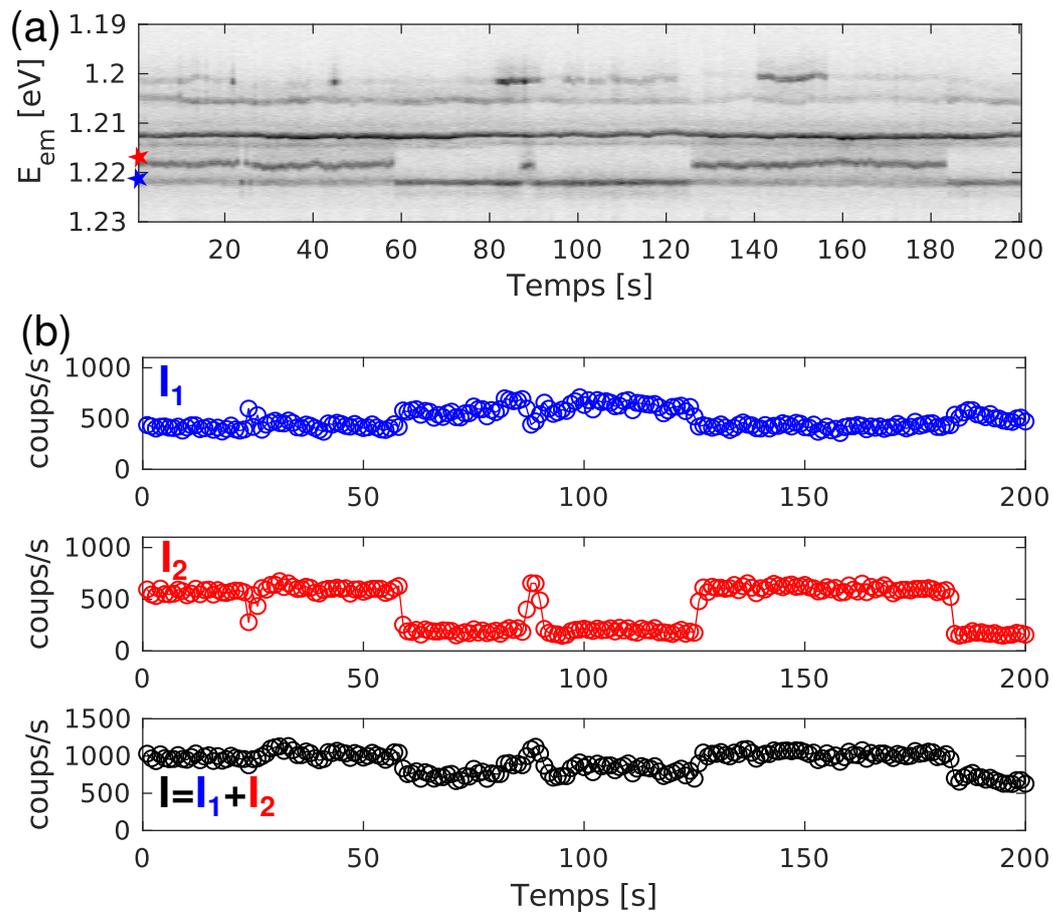


Figure 2.3.1: Étude temporelle d'un SWCNT de chiralité (6,5) (a). On observe des anti-corrélations entre les émetteurs notés en rouge et en bleu. L'intensité sommée de chacune de ces raies est représentée en fonction du temps en (b) ainsi que leur somme (noir). Tiré de [91].

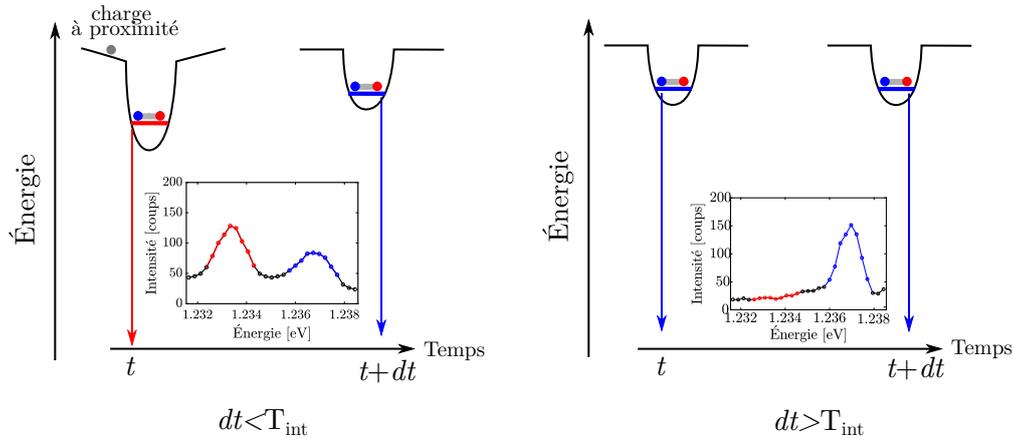


Figure 2.3.2: Modèle 1 : Il n'existe qu'un seul puits mais la présence d'une charge fait basculer l'état brillant (bleu) vers un état gris (rouge). Si le temps typique d'apparition/disparition de la charge est inférieure au temps d'observation T_{int} , alors deux raies sont observées. Au contraire si ce temps d'apparition/disparition est plus grand que le temps d'observation, alors une seule raie est observée.

intensités n'est pas constante. Cependant ce modèle n'est pas compatible avec la mesure de super-localisation qui montre une séparation spatiale des deux pièges.

Le second modèle, schématisé en figure 2.3.3, suppose qu'une charge photo induite se met dans le puits de la raie rouge, forçant les excitons à se relocaliser vers le puits le plus proche spatialement, qui pourrait être le puits de la raie bleue. Ce modèle est compatible avec la mesure de super-localisation ainsi qu'avec les longueurs de diffusion, estimées aux alentours de 100 nm dans la section 2.1.2.

Notons que nous avons également observé des corrélations et anti-corrélations d'intensité pour des SWCNT greffés.

2.3.2 Corrélations spectrales

La diffusion spectrale est liée à des interactions avec des charges photo-induites, dont la portée est de l'ordre de la dizaine de nanomètres [41, 107, 108]. Pour que deux émetteurs subissent la même diffusion spectrale - on parle alors de corrélations spectrales - il faut donc qu'ils se situent au voisinage de la source de diffusion spectrale. La distance inter-puits serait alors de la dizaine de nanomètre, ce qui est un évènement plutôt rare au vu de la distance moyenne entre puits (70 nm environ). Ainsi sur l'étude d'une cinquantaine d'émetteur avec les SWCNTs (6,5), seul un nanotube a présenté ces caractéristiques, comme le montre la figure 2.3.4.(a). De même, pour les SWCNTs (7,5) greffés, dont la trace du seul système corrélé observé est présentée en figure 2.3.4.(b). Dans les deux cas

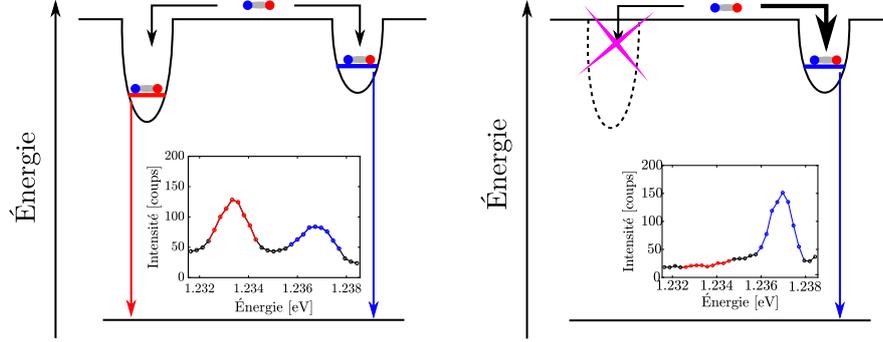


Figure 2.3.3: Modèle 2 : Il existe deux puits proches spatialement mais d'énergies différentes. L'apparition d'une charge photo-induite bloquerait l'émission de la raie rouge.

les énergies des puits corrélés spectralement ont un écart inférieur à 10 meV. Pour mieux visualiser ces corrélations, nous traçons le décalage de chacune de ces raies par rapport à sa plus haute énergie observée en fonction du décalage de l'autre, comme représenté sur la figure 2.3.5, pour le SWCNT (6,5). Les diffusions spectrales sont parfaitement corrélés entre elles (coefficient de corrélation de 0.95), ce qui implique qu'elles subissent un décalage provenant de la même origine physique. Or les effets Stark ne portent pas plus loin que 20 nm dans les SWCNTs nus d'après Noé *et al.*, en prenant pour valeur du dipôle de l'exciton piégé 0.44 eÅ[108]. On peut donc conclure que les diffusions spectrales corrélées proviennent soit de deux sites très proches spatialement, soit d'un même site qui subit un effet Stark très rapide entre deux états d'énergies différentes.

Le décalage Stark peut se modéliser comme une interaction dipôle-dipôle entre l'exciton de moment permanent \vec{p} et la charge piégée avec sa charge miroir, dont les positions par rapport à l'exciton sont notées \vec{r} et \vec{r}_m respectivement. Le décalage Stark pour un dipôle déposé sur un substrat de permittivité relative ϵ_r en contact avec le vide s'exprime comme [108]

$$\Delta E_{PL} = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \vec{p} \left(\frac{\vec{r}}{|\vec{r}|^3} - \frac{1 - \epsilon_r}{1 + \epsilon_r} \frac{\vec{r}_m}{|\vec{r}_m|^3} \right), \quad (2.3.1)$$

avec ϵ_0 celle du vide. Le décalage en énergie dépend donc de la projection du moment dipolaire de l'exciton sur le vecteur position de la charge. Dans notre cas, les décalages en énergie ne sont pas égaux, comme le montre l'ajustement linéaire de la figure 2.3.5 (courbe rouge) qui donne une pente inférieure à 1. Ceci indique une sensibilité différente des raies rouge et bleue aux mêmes variations de l'environnement électrostatique. Plus précisément, la raie rouge est plus sensible à l'effet Stark que la raie bleue (pente de

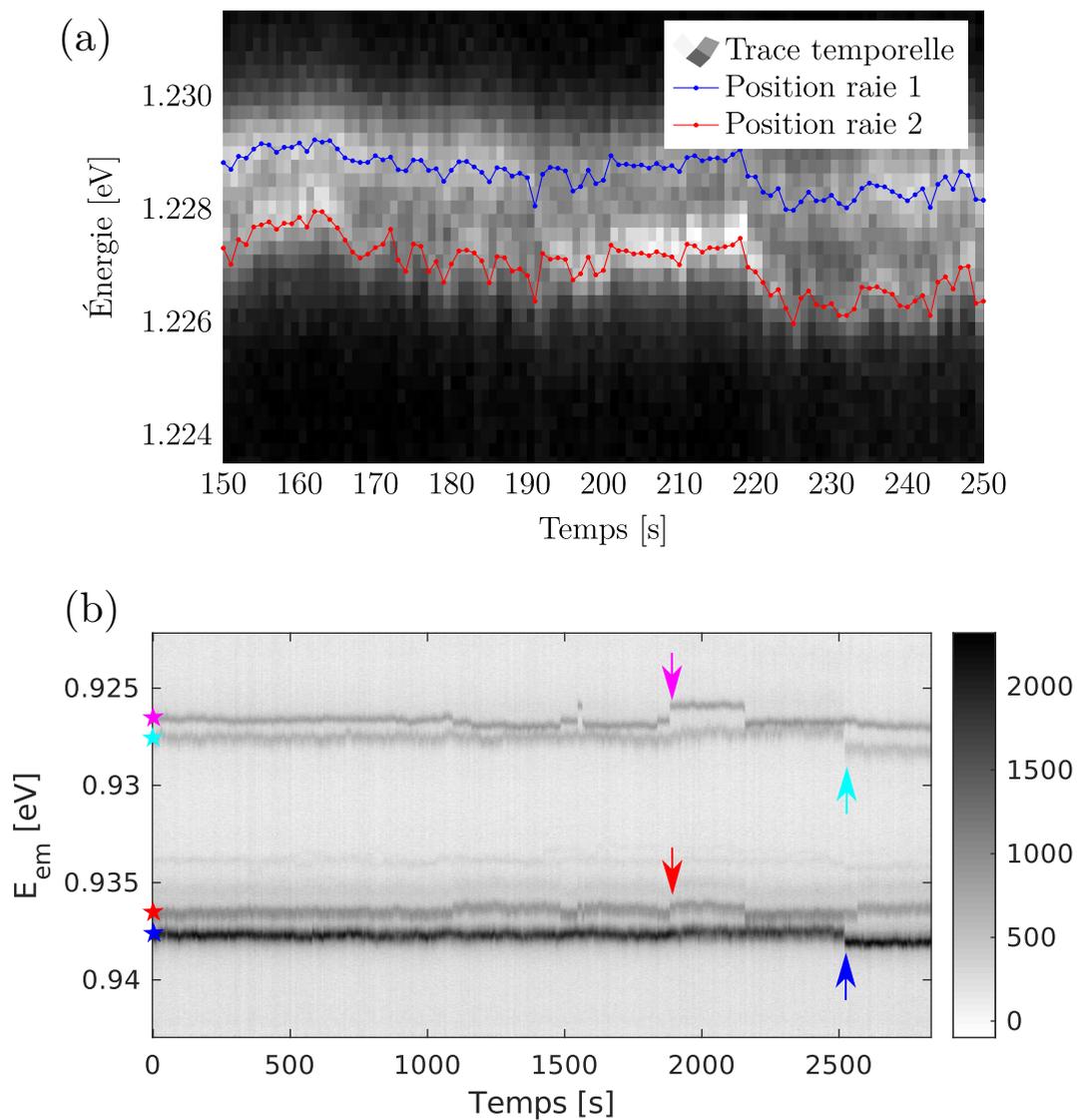


Figure 2.3.4: Corrélations spectrales pour un SWCNT (6,5) long (a) et pour un SWCNT (7,5) greffé (b).

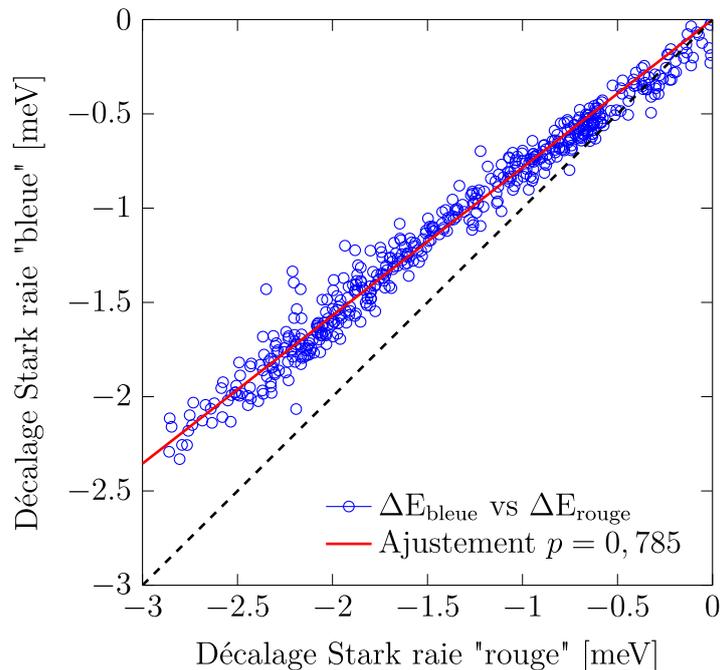


Figure 2.3.5: Décalage Stark de la raie bleue en fonction du décalage Stark de la raie rouge.

l'ajustement inférieure à 1 implique $\Delta E_{\text{bleue}} < \Delta E_{\text{rouge}}$), ce qui peut s'interpréter comme une différence de force d'interaction dipolaire.

Le cas du SWCNT (7,5) greffé montre quatre pièges dont les diffusions spectrales sont corrélées deux à deux. Nous avons ici un système original de 4 greffons qui permettrait d'étudier le partage d'exciton au sein du même support que représente le nanotube de carbone.

2.4 Puits de potentiel couplés

La proximité des greffons sur une distance de l'ordre de la dizaine de nanomètre est un cas suffisamment rare pour attirer l'attention. Ce type de système est notamment intéressant pour essayer de quantifier les longueurs de capture des excitons par les puits profonds induits par les greffons ou pour étudier d'éventuels couplages entre eux. C'est en tout cas un système original qui mérite d'être étudié plus en détail.

Cette partie s'attache à décrire et modéliser le comportement de 4 greffons dont le spectre est représenté en figure 2.3.4.(b) et qui présente des corrélations spectrales par paire. Dans un premier temps, nous montrerons qu'il s'agit de 4 greffons attachés au même nanotube de carbone, puis nous chercherons à modéliser ce comportement, en

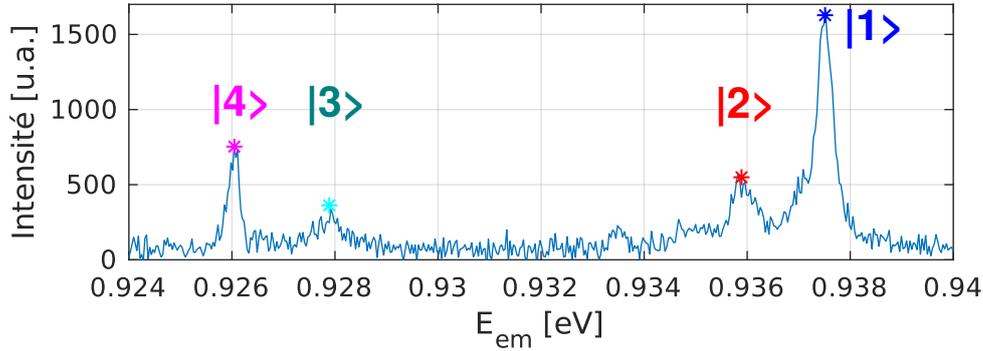


Figure 2.4.1: Spectre du système *Camelia*.

prenant appui sur des mesures de saturation et des mesures de temps de vie.

2.4.1 Observations expérimentales et représentation du système

2.4.1.1 Indépendance des puits

L'échantillon consiste en des SWCNTs de chiralité (7,5) greffés par la méthode de *dip-doping* (cf chapitre 1). Le système observé sur un nanotube isolé, nommé *Camelia*, présente spectralement 4 raies comme représenté en figure 2.4.1. La trace temporelle, en figure 2.3.4.(b), à $P=3$ mW et $\lambda_{exc} = 800$ nm montre que les raies diffusent spectralement par paire et présentent des sauts spectraux. Avec les annotations de la figure 2.4.1, on remarque que les paires 1-3 et 2-4 sont corrélées spectralement. Comme discuté précédemment, deux raies corrélées spectralement peuvent être soit un même niveau qui diffuse spectralement rapidement entre deux énergies, soit deux puits distincts. Or s'il s'agissait du même puits, le changement brutal de l'environnement local affecterait les énergies de la même façon et les sauts spectraux observés seraient identiques. Ce n'est pas ce qui est observé ici, ce qui tend à conclure que les puits sont indépendants et que les puits corrélés sont situés à une distance de la dizaine de nanomètres l'un de l'autre.

La question qui se pose alors est l'appartenance de ces 4 greffons au même SWCNT.

2.4.1.2 Super-localisation des puits

Les SWCNTs (7,5) utilisés sont courts, $L < 1$ μm car ils ont été dispersés une pointe à ultrasons. Nous souhaitons donc vérifier par super-localisation que les 2 couples se trouvent suffisamment proches les uns des autres pour appartenir au même SWCNT. Cet échantillon est utilisé dans le dispositif "cavité" qui n'est pas optimisé pour la spectroscopie, notamment car la lentille asphérique utilisée comme objectif est percée en son centre et

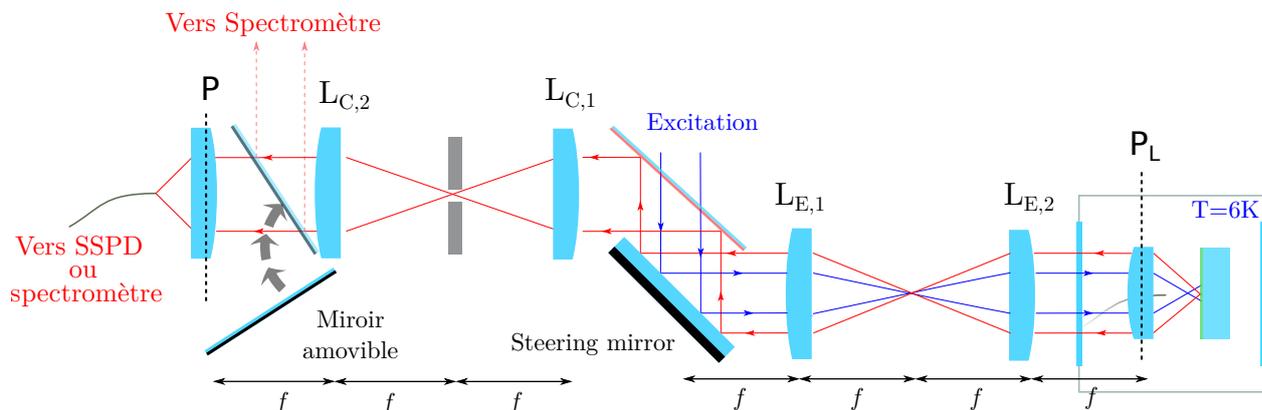


Figure 2.4.2: Schéma du dispositif expérimental. La lentille percée se trouve dans le cryostat dans le plan \mathbf{P}_L qui est conjugué au plan \mathbf{P} grâce au double dispositif $4f$.

une fibre optique y est collée (voir chapitre 4). Or l'utilisation de la lentille asphérique focalisée pour collecter au mieux les photons des bandes télécoms, implique un diamètre de faisceau d'excitation relativement large à cause des aberrations chromatique, environ $10\ \mu\text{m}$ de largeur, pour $\lambda_{exc} < 1100\ \text{nm}$. Le faisceau d'excitation illumine donc uniformément tout le SWCNT. Nous devons donc travailler sur la sélection spatiale en détection pour pouvoir réaliser une étude en super-localisation. Pour cela nous pouvons soit utiliser un pinhole comme décrit dans le chapitre 1 soit nous pouvons injecter la photoluminescence dans une fibre optique monomode de cœur $9\ \mu\text{m}$. C'est cette deuxième approche qui a été retenue car elle sera utile pour la mesure de temps de vie en espace libre (figure 2.4.2).

Notre lentille étant installée manuellement dans le cryostat, elle peut présenter un angle avec l'axe optique ce qui introduit des aberrations au niveau du front d'onde. L'utilisation d'un dispositif $4f$ permet de reproduire le front d'onde issu du plan \mathbf{P}_L sur le steering mirror. Ce $4f$ est dupliqué en collection et permet de conjuguer le plan \mathbf{P} au plan \mathbf{P}_L . En positionnant la lentille de focalisation de la fibre monomode à cet endroit, nous limitons les aberrations liées au déphasage du front d'onde. Pour reproduire le faisceau de collection, la lentille L est positionnée avec le même angle que la lentille percée, ce qui est réalisé de façon empirique. De cette façon, le faisceau est le même qu'au niveau de l'échantillon et est couplé à la fibre monomode.

La fibre monomode est ensuite dirigée vers le spectromètre pour analyser la lumière. Le pilotage de l'angle θ au niveau du miroir contrôlable permet de conjuguer un point de l'échantillon avec le cœur de la fibre monomode. Celle-ci sert alors de pinhole et permet une sélection spatiale importante. L'inconvénient est que le couplage est peu efficace (environ 10%). Le signal reçu par la caméra InGaAs est donc faible.

Pour réaliser la super-localisation des couples de greffons nous nous intéresserons

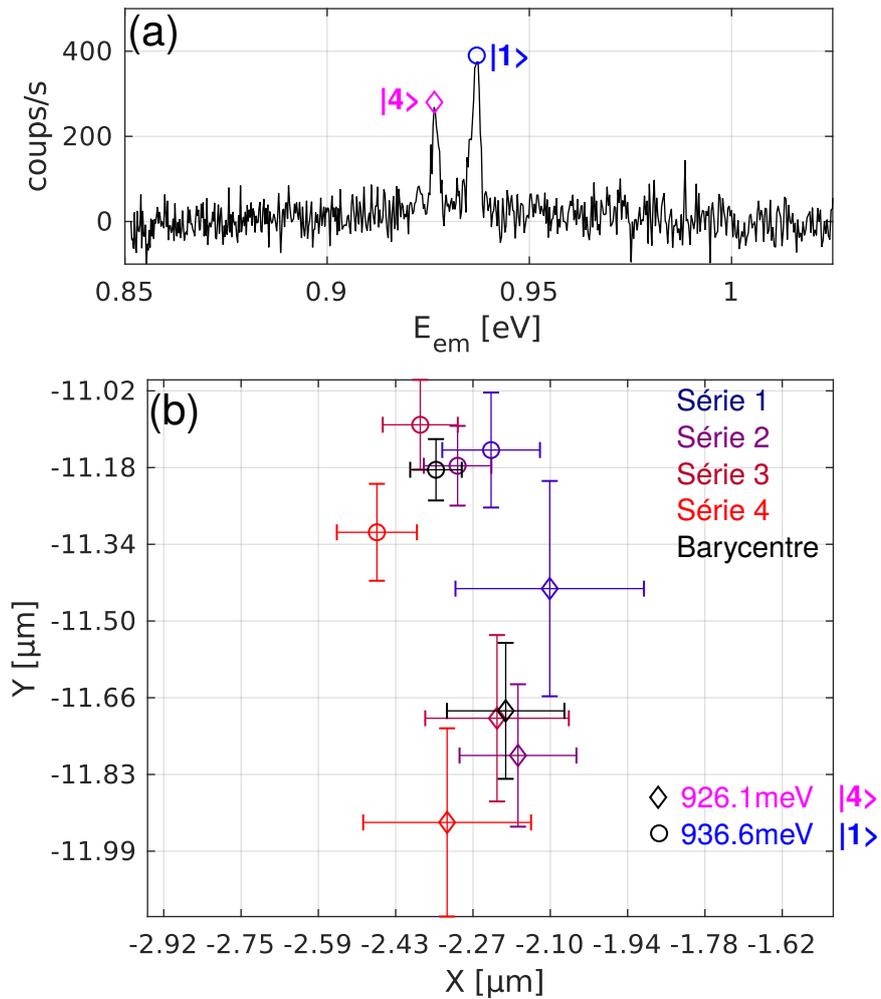


Figure 2.4.3: Super-localisation des raies les plus intenses à 936.6meV et 926.1meV indiqués par les cercles et les losanges respectivement (a). 4 mesures de super-localisation ont été effectuées à la suite et représentées sur (b) par différentes couleurs selon la série. Les positions des raies sont indiquées par les mêmes symboles que sur (a). On observe une déviation dans le temps, mesurée à 540 nm sur 1h40 de mesure.

uniquement aux raies les plus intenses, à 926.1 meV et 936.6 meV, que nous observerons avec le réseau le moins dispersif (figure 2.4.3.(a)). Ceci nous permet de réduire le temps d'acquisition d'un scan complet à environ 15 min (11×11 spectres à 7 s d'intégration). 4 mesures sont faites à la suite pour corriger les dérives mécaniques et améliorer les incertitudes, comme représenté sur la figure 2.4.3.(b). Les positions sont données par rapport à l'axe horizontal de la table optique, X et par rapport à l'axe vertical, Y. Sur un total de 1h40 d'acquisition, on observe une dérive mécanique de 540 nm, ce qui nous donne une incertitude minimale de 100 nm sur la position des sites lors d'une seule acquisition. Le reste de l'incertitude est donné par le rapport signal-sur-bruit et par la qualité de l'ajustement.

Notons que les coefficients de proportionnalité entre tension et position des axes X et Y du steering mirror sont différents et induisent un écart. L'écart relatif a été estimé à 30% entre Y et X et a été pris en compte dans l'analyse. Cependant si on observe la dérive des deux émetteurs entre les séries 1 et 4, elles ne semblent pas être identiques, ce qui nous indique une déformation plus importante sur Y. Malheureusement, cette déformation ne peut pas être corrigée et la distance entre les deux couples est bornée à 530 ± 190 nm, ce qui est cohérent avec la longueur estimée de nos SWCNTs.

2.4.1.3 Mesure de polarisation

Les photons émis par les excitons piégés sont réputés polarisés suivant l'axe local du nanotube. Pour vérifier que ces pièges appartiennent au même nanotube nous pouvons par exemple mesurer la polarisation de chacun des sites. Pour cela nous observons la PL en espace libre sans passer par la fibre monomode. La polarisation est modifiée sur l'excitation et nous observons les spectres au réseau le plus dispersif (figure 2.4.4). On observe que toutes les raies ont la même polarisation, qui vaut $20 \pm 5^\circ$ par rapport à l'axe de référence, choisi à 0° . Cet axe de référence est arbitraire.

Cependant il est possible que deux nanotubes distincts soient parallèles ce qui peut être induit par spin-coating lors du dépôt, conduisant alors à une même polarisation. C'est pourquoi une mesure en PLE permettrait de confirmer l'appartenance des greffons au même tube.

2.4.1.4 PLE

Comme indiqué plus haut, l'excitation éclaire de façon uniforme le nanotube pour $\lambda_{exc} < 1100$ nm. A cause des variations de surface des faisceaux d'excitation dû aux changements de focale de la lentille asphérique, la densité surfacique de puissance n'est pas tout à fait

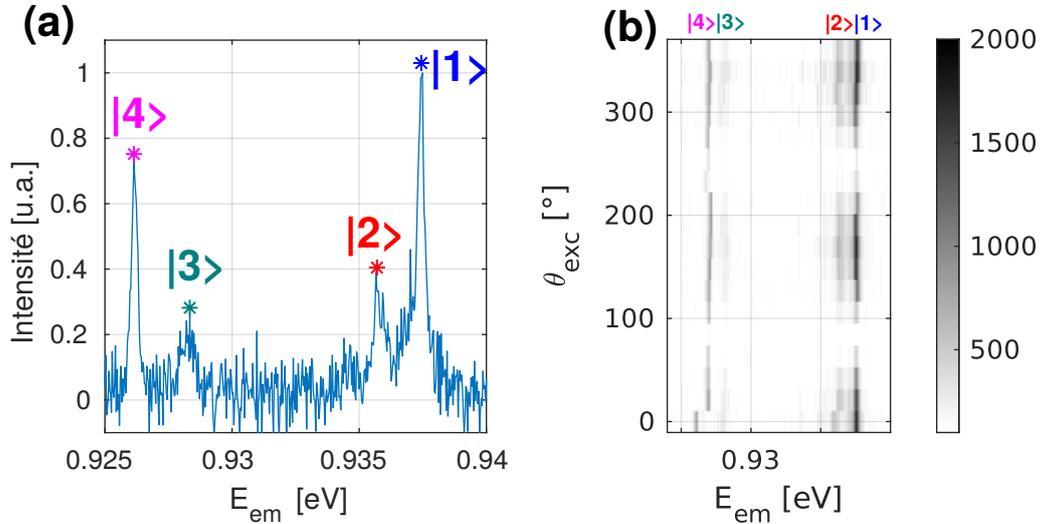


Figure 2.4.4: Étude en polarisation du système en (a) présenté en (b). Les 4 raies ont les mêmes angles de polarisation par rapport à l'axe de référence défini à $\theta = 0^\circ$.

contrôlée. Pour que la PLE soit pleinement interprétable, une correction de la section du faisceau d'excitation serait nécessaire en fonction du décalage focal, ce qui ajoute des hypothèses non vérifiables, de même que l'imagerie de notre tache d'excitation n'est pas aisée dans ce dispositif. Les données sont donc présentées telles qu'elles en figure 2.4.5.(b,c), à puissance constante $P=1 \pm 0.3$ mW, sur la gamme 1.14 eV à 1.72 eV. Notons qu'il existe une dérive en densité de puissance mais qui est identique pour les 4 raies.

Les PLE ont été tracées en fonction de l'écart théorique de la E_{11} des SWCNTs (7,5), $E_{11} = 1.18$ eV. Nous avons comparé d'une part les raies les plus intenses des deux couples (raies bleue et magenta) en figure 2.4.5.(b) et les raies les moins intenses d'autre part (raies rouge et cyan) en figure 2.4.5.(c). On observe pour les toutes les raies une résonance marquée vers 800 nm (qui correspond à la longueur d'onde pour laquelle a été optimisée l'excitation) ainsi que plusieurs résonances moins marquées. Les différentes raies possèdent presque toutes les mêmes résonances à des intensités comparables, ce qui confirme que les quatre greffons appartiennent au même SWCNT. Notons que les raies |2> et |3> sont peu intenses et les PLE sont donc très bruitées. Pour la raie |3> la résonance large à $E_{exc} - E_{11} = 0.2$ meV est donc discutable, de même que l'absence de résonance à $E_{exc} - E_{11} = 0.25$ meV pour les raies |2> et |3>. Les résonances à $E_{exc} - E_{11} = 80$ meV et 250 meV peuvent s'interpréter comme les résonances Y_2 et X_2 déjà décrites sur les SWCNTs (6,5) longs. Les résonances observées aux alentours de E_{11} devraient commencer à se différencier pour les différents couples de greffons, car nous sondons les absorptions locales des puits fortuits. C'est ce qui est observé en comparant les intensités des résonances des

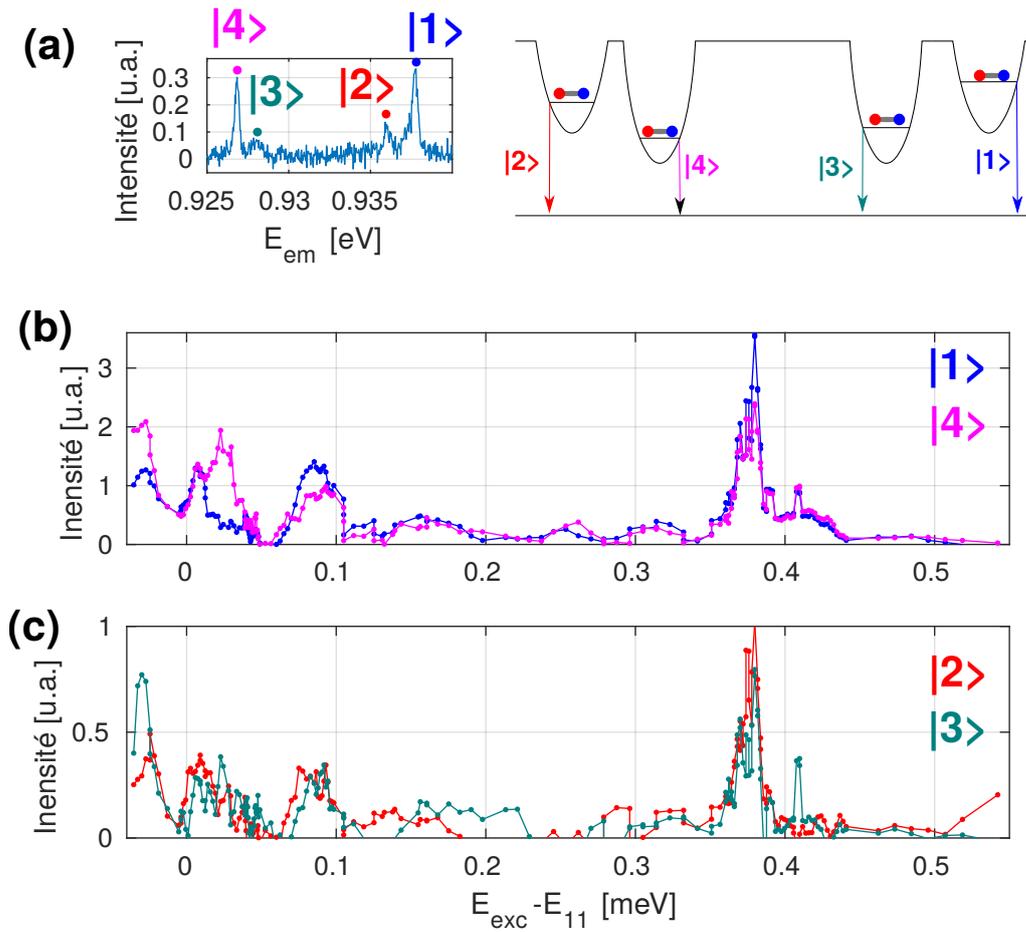


Figure 2.4.5: Étude en PLE du système présenté en (a) dont la proximité entre puits a été déduite de la mesure de super-localisation. Les raies les plus intenses sont représentées ensemble en (b) et les moins intenses en (c).

raies $\{|1\rangle$ et $|4\rangle\}$ et $\{|2\rangle$ et $|3\rangle\}$ sur les figures 2.4.4.(b,c). Cette mesure associée aux autres permet de conclure que les quatre greffons appartiennent au même nanotube.

2.4.1.5 Représentation du système

Les corrélations spectrales ont montré que les paires corrélées se comportaient comme 4 puits indépendants. De plus, nous avons montré par les mesures de super-localisation, de polarisation et de PLE que les 4 greffons appartiennent au même nanotube. Avec ces informations, nous modélisons le profil énergétique du centre de masse de l'exciton par 4 puits de potentiel dû aux excitons, très proches 2 à 2. La distance entre les couples de greffons a été bornée par la super-localisation à 540nm environ, figure 2.4.6. Les flèches de couleur indiquent les désexcitations radiatives avec le code couleur utilisé en figure 2.4.1.(a). Les raies $|1\rangle$ et $|3\rangle$ sont proches parce qu'elles sont corrélées. De même que $|2\rangle$ et $|4\rangle$. Notons que ces puits de potentiel s'ajoutent au potentiel aléatoire de la figure 2.2.3.(a). Ils ont la particularité d'être plus profonds que les pièges fortuits (~ 100 meV à 200 meV contre 30 meV) en plus d'être très localisés. En effet le puits de potentiel du greffon est créé par l'hybridation d'une liaison sp^2 en une liaison sp^3 qui a lieu sur une distance typique de la liaison carbone-carbone, soit 0.14 nm. On peut donc dans un premier temps les approximer comme des puits de potentiels de Dirac. Il n'y a alors qu'un seul état par puits.

La super-localisation nous indique que les paires de puits sont suffisamment éloignées pour être considérées indépendantes. Chacune des deux paires possède donc son propre bain d'exciton qui peuplera les niveaux des puits. Enfin, la différence d'intensité des raies associées aux corrélations spectrales nous questionne sur les couplages éventuels qui pourraient exister entre les puits. S'ils existent ils doivent probablement être faibles et uniquement orientés des puits les plus hauts en énergie vers ceux de plus basse énergie, au vu de l'écart d'énergie entre les raies corrélées (environ 10 meV) qui est grande devant l'énergie thermique $k_B T = 0.8$ meV à $T = 10$ K.

2.4.2 Mesures de rendement du niveau du piège

Dans un premier temps, nous avons voulu mesurer le rendement de niveau des pièges afin de le comparer à ceux des SWCNTs (6,5) qui sont compris entre 1% et 5% [109]. La puissance d'excitation sera donc augmentée jusqu'à atteindre une saturation dans le nombre de photons émis. Cette mesure permettrait d'identifier si les 4 puits sont couplés ou non. En effet, un couplage de $|1\rangle$ vers $|3\rangle$ ou de $|2\rangle$ vers $|4\rangle$ induirait un canal de désexcitation non radiatif supplémentaire, ce qui conduirait à des rendements de niveau

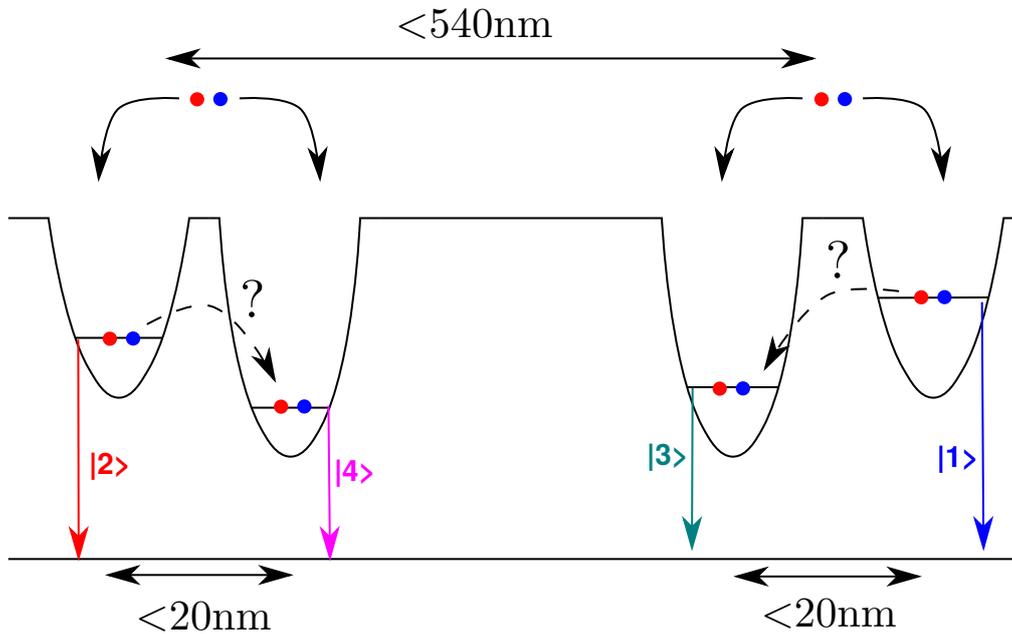


Figure 2.4.6: Modélisation des 4 greffons, corrélés 2 à 2.

de pièges plus faibles.

L'excitation se trouve hors-résonance et crée au sein du SWCNT un bain d'exciton. Les excitons s'annihilent rapidement lorsqu'ils se rencontrent (c'est l'effet Auger), diffusent dans la structure comme discuté en section 2.2.2.3, avant de se localiser dans un puits de potentiel d'où ils peuvent éventuellement émettre un photon. En augmentant la puissance et en n'observant qu'une énergie d'émission d'un puits, nous omettons toute la dynamique de peuplement des puits, en particulier l'efficacité de capture des puits induits par les greffons que nous ne connaissons pas.

2.4.2.1 Principe de la mesure

Pour mesurer ce rendement de niveau de piège, la puissance d'excitation est augmentée jusqu'à atteindre la saturation de la transition étudiée. Dans une description d'un système à deux niveaux, le nombre de photons émis s'écrit

$$N_{em} = N_{sat} \frac{P}{P_{sat} + P}. \quad (2.4.1)$$

Si la source utilisée est un laser impulsionnel, alors le nombre de photons collectés sur notre caméra CCD à saturation est cadencé par la fréquence de répétition du laser f_{rep} et s'écrit

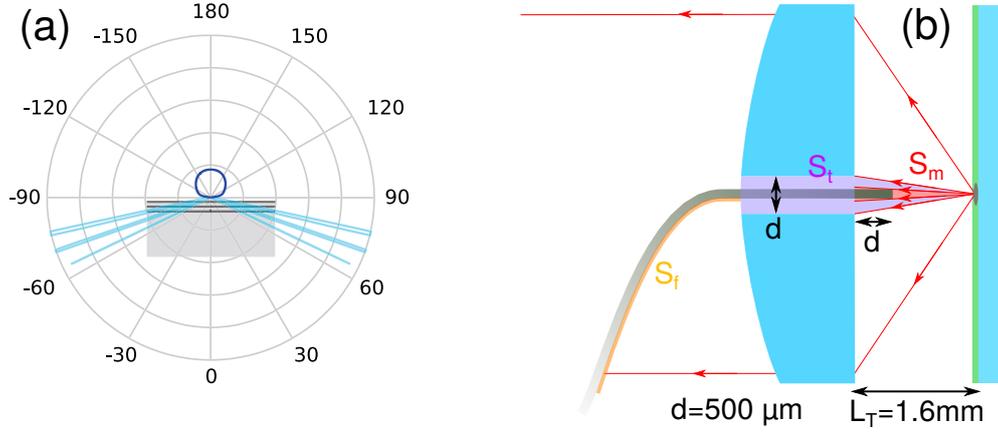


Figure 2.4.7: Schéma des rendements de collection. (a) Diagramme de rayonnement d'un émetteur en espace libre. (b) Obstruction du faisceau par la lentille percée et la fibre. Il y a 3 sources d'obstruction: la fibre dont l'angle mort est représenté en rouge et qui bloque les photons en sortie de la lentille comme représenté en jaune et le trou de la lentille percée dont l'angle mort est représenté en violet. Ici, le trou de la lentille percée est d'un diamètre de 500 μm et la fibre sort au diamètre de 500 μm. Les annotations S_t , S_f , et S_m désignent les surfaces d'obstruction projetées sur la surface de la lentille S_L .

$$N_{sat,pul} = \eta_{2L}\eta_{coll}f_{rep}, \quad (2.4.2)$$

avec η_{2L} , le rendement du niveau du piège et η_{coll} le rendement optique du dispositif. Notons que η_{2L} peut s'écrire comme la probabilité qu'une excitation se trouvant sur le niveau du puits conduise à l'émission d'un photon. η_{2L} dépend alors de la précision de l'évaluation du rendement de collection.

Si un laser continu est utilisé pour saturer la transition, alors le nombre de photons collectés s'écrit en fonction du temps de vie de la transition τ ,

$$N_{sat,cw} = \eta_{2L}\eta_{coll}\frac{1}{\tau}. \quad (2.4.3)$$

Sans aucune autre hypothèse, le temps de vie de l'émetteur peut donc être déduit du rapport des mesures de photons,

$$\frac{N_{sat,pul}}{N_{sat,cw}} = f_{rep}\tau, \quad (2.4.4)$$

ce qui permet une vérification du rendement a posteriori.

2.4.2.2 Efficacités de collection

L'extraction des photons en espace libre a été estimée à partir des diagrammes de rayonnement. Les SWCNTs se trouvent dans une matrice de polystyrène d'épaisseur 140 nm. Leur distance par rapport au substrat - ici un miroir de Bragg qui sera détaillé au chapitre 3 - affecte leur diagramme d'émission et donc leur collection. Le diagramme d'émission d'un émetteur en espace libre, situé à 20 nm du miroir de Bragg a été simulée en figure 2.4.7.(a). 60% des photons émis se trouvent dans le lobe bleu foncé et peuvent donc être collectés par la lentille percée, alors que les 40% restants sont perdus dans le substrat. En prenant en compte l'ouverture numérique effective de la lentille percée, entre 15% et 25% des photons sont collectés, selon la position des émetteurs par rapport au miroir. En pratique, les émetteurs les plus intenses sont observés en espace libre et correspondent aux SWCNT les plus proches du miroir de Bragg, où l'efficacité de collection se trouvent aux alentours de 25%. Cependant la valeur moyenne de 20% est utilisée pour prendre en compte la disparité des configurations possibles.

Comme l'objectif utilisé ici est une lentille asphérique percée dans laquelle a été collée la fibre usinée, nous devons estimer la surface d'obstruction totale de ces éléments comme schématisé en figure 2.4.7.(b). Nous avons pris ici un diamètre du trou égale à la distance entre le sommet de la fibre usinée et la première surface de la lentille percée, $d = 500 \mu\text{m}$. La distance de travail a été imposée à $L_T = 1.6 \text{ mm}$. La présence d'un trou dans la lentille crée une zone noire de collection dont la surface vaut $S_t = \pi(d/2)^2 = 0.20 \text{ mm}^2$, avec d le diamètre du trou. La fibre collée dans la lentille percée bloque les photons à deux endroits: entre l'échantillon et la lentille percée (S_m , représenté en rouge sur la figure 2.4.7.(b)) et en sortie de la lentille (S_f , représenté en jaune sur la figure 2.4.7.(b)).

Sur la figure 2.4.7.(b), on voit qu'il y a une compétition entre les surfaces d'obstruction S_t et S_m , telle que la surface effective d'obstruction soit donnée par $\max(S_t, S_m)$. Nous évaluons la surface d'obstruction $S_m = \pi(L_T \tan \theta_m)^2$, où θ_m est l'angle mort lié à la fibre usinée en rouge qui vaut $\tan \theta_m = r_f / (L_T - d)$, avec r_f le rayon de la fibre usinée qui vaut $63 \mu\text{m}$. On obtient ainsi $S_m = 0.03 \text{ mm}^2 < S_t$, donc S_t est la surface d'obstruction effective.

Enfin la fibre qui sort de la lentille percée bloque elle aussi les photons avec sa surface, $S_f = e_f r_L = 0.4 \text{ mm}^2$, avec $e_f = 0.16 \text{ mm}$ l'épaisseur du revêtement cuivre de la fibre et $r_L = 2.5 \text{ mm}$ le rayon de la lentille. La surface d'obstruction vaut alors

$$S_{obs} = S_t + S_f \simeq 0.6 \text{ mm}^2, \quad (2.4.5)$$

à comparer avec la surface de collection de la lentille $S = \pi r_L^2 = 19.6 \text{ mm}^2$. Ainsi la

Extraction (estimée)	$19 \pm 5\%$	
Séparatrice	$81.8 \pm 0.1\%$	
Autres optiques	$58.0 \pm 0.1\%$	
Caméra InGaAs	$11.6\% \pm 1.3\%$	
Sous-total	$1.0\% \pm 0.4\%$	
	Polarisation H	Polarisation V
Réseau 150t	88%	82%
Réseau 900	80%	29%

Table 2.4.1: Efficacités de collection mesurées à 1310 nm. L'extraction consiste en l'estimation du diagramme de rayonnement de l'émetteur par la lentille percée.

transmission des photons collectés vaut environ $97\% \pm 1\%$ et l'extraction totale vaut alors 19%.

Le tableau 4.1.2 résume l'ensemble des efficacités mesurées; elles sont divisées en deux parties. D'une part, ont été mesurées les efficacités des éléments optiques (lentille percée, miroirs lentilles etc...), avec un laser à 1310 nm et une photodiode InGaAs, dont la réponse ne dépend pas de la polarisation. La réponse de la CCD InGaAs elle non plus ne dépend pas de la polarisation. La valeur donnée dans le tableau correspond au rendement quantique donné par le constructeur, qui vaut entre 72% et 90% sur la gamme $1.2 \mu\text{m} - 1.52 \mu\text{m}$. Ce rendement quantique est multiplié par la conversion analogique-numérique qui vaut 1/7: il faut 7 électrons provenant d'un pixel pour enregistrer 1 évènement, donc 7 photons, ce qui conduit à une efficacité de la caméra de $0.81/7 = 11.6\% \pm 1.3\%$.

Enfin il faut prendre en compte la réponse des réseaux du spectromètre qui dépend de la polarisation. Pour le réseau le moins dispersif¹, à 150 traits/mm, noté 150t, l'efficacité moyenne est supérieure à 70% sur la gamme $1.0 \mu\text{m} - 1.5 \mu\text{m}$, avec un écart maximal de 10% entre les polarisations et elle vaut $85\% \pm 3\%$, à 1310 nm. Pour le réseau le plus dispersif², à 900 traits/mm, l'efficacité moyenne pour une polarisation horizontale vaut $82\% \pm 2\%$ sur la gamme $1 \mu\text{m} - 1.8 \mu\text{m}$, mais l'efficacité pour la polarisation verticale varie de 55% à $1 \mu\text{m}$ à 29% à $1.31 \mu\text{m}$ et à 18% à $1.52 \mu\text{m}$. Connaître la polarisation est donc nécessaire au réseau le plus dispersif pour éviter toute erreur majeure dans l'évaluation du nombre de photons lors de l'utilisation du 900t.

2.4.2.3 Résultats expérimentaux

Les mesures de saturation sous excitation impulsionnelle et sous excitation continue ont été réalisées dans les mêmes conditions, à $\lambda_{exc} = 800 \text{ nm}$. Le laser impulsionnel est un

¹Réseau Télédyn 150 t/mm centré sur $1.25 \mu\text{m}$

²Réseau Télédyn 900 t/mm centré sur $1 \mu\text{m}$

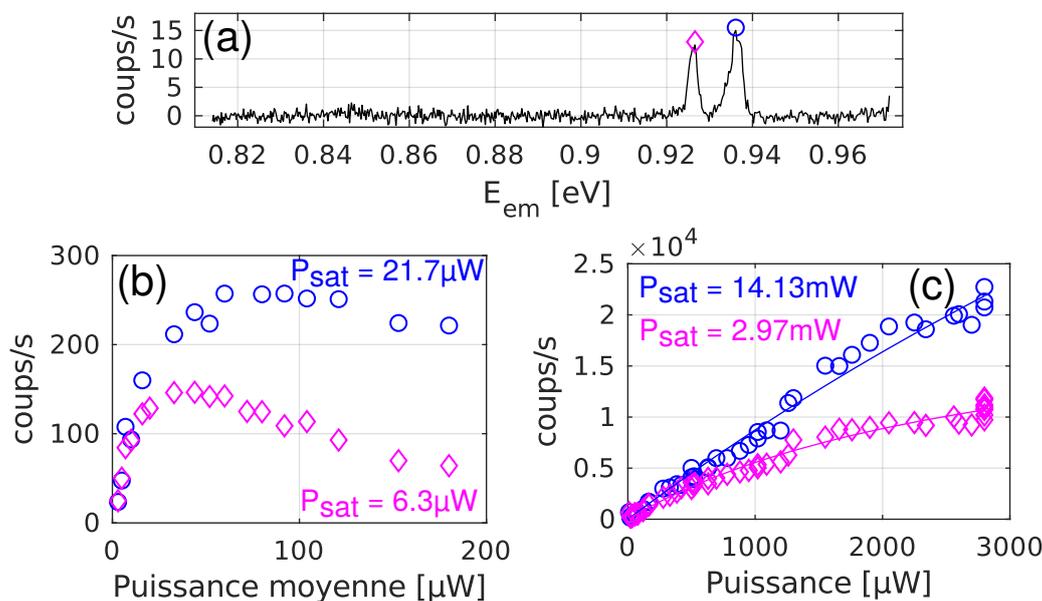


Figure 2.4.8: Saturation des raies à 0.927 eV et 0.936 eV sous excitation impulsionnelle (b) et en continu (c) au réseau 150 traits/mm. Le spectre à ce réseau est représenté en (a). Le code couleur et la forme des points ont été respectés.

laser Titane:Saphir femtoseconde (Laser *Vitesse Coherent*, $\lambda_{laser} = 800$ nm, $\tau_{pulse} \simeq 200$ fs, $f_{rep} = 78.26$ MHz) et le laser continu est un laser Titane:Saphir accordable (*MSquared Solstis* 700 nm - 1000 nm). Avec le laser impulsionnel, le signal est très faible. Nous avons donc travaillé avec le réseau le moins dispersif pour augmenter le rapport signal sur bruit, ce qui présente l'inconvénient de ne pas résoudre les 4 raies, mais seulement les deux paires. Les mesures de saturations ainsi qu'un spectre typique pour chacune d'elles sont données en figure 2.4.8. Chaque raie est intégrée comme un seul émetteur et le nombre de photons est reporté en fonction de la puissance de la source impulsionnelle 2.4.8.(b) et de la puissance continue 2.4.8.(c). Sous excitation continue, le nombre de photons a été ajusté par la relation 2.4.1, donnant les puissances de saturation annotées sur la figure 2.4.8.(c). La puissance n'a malheureusement pas été poussée assez loin sur cette mesure pour observer la saturation de la raie à 0.937 eV (bleue). Sous excitation impulsionnelle cependant, le nombre de photons sature puis diminue lorsque pour $P > P_{sat}$. C'est un phénomène déjà observé pour les SWCNT non greffés [109] et qui était à l'époque imputé à la dégradation progressive du SWCNT. Ici cependant, ce phénomène semble réversible. En effet, la mesure de saturation sous excitation continue a été faite deux jours après celle sous excitation impulsionnelle. Or si nous avions dégradé la PL de la raie magenta sous excitation impulsionnelle, alors les intensités des raies ne devraient plus être comparables à basse puissance sous excitation continue comme nous l'observons. La relation 2.4.1

E_{em} [eV]	$N_{sat,pul}$	$P_{sat,pul}$ [μ W]	η_{2L}	$N_{sat,cw}$ [$\times 10^4$]	$P_{sat,cw}$ [mW]	$\tau = \frac{N_{sat,pul}}{N_{sat,cw} f_{rep}}$ [ps]
0.927	150	6.3	0.2%	2.2 ± 0.3	3.0 ± 0.7	87
0.937	250	21.7	0.3%	13.2 ± 7.3	14.1 ± 0.9	24

Table 2.4.2: Récapitulatif des résultats de la mesure de saturation au 150t. . Les couleurs correspondent aux raies annotées sur 2.4.8.(a).

ne permet pas de décrire correctement ce comportement et le plateau $N_{sat,pul}$ est pris au maximum de la courbe et la puissance de saturation à $N_{sat,pul}/2$. Nous cherchons actuellement un modèle pouvant expliquer cette diminution. Des modèles naïfs prenant en compte un système fermé avec un effet Auger ont été testés sans succès.

Les plateaux de saturation N_{sat} , les saturations P_{sat} , ainsi que les rendements quantiques déduits et les temps de vie estimés sont reportés dans le tableau 2.4.2 en prenant $f_{rep} = 78.26$ MHz. Les incertitudes sont grandes pour les flux de photons mesurés sous excitation impulsionnelle. Le rendement de niveau de piège calculé est donc une borne inférieure, qui est d'un ordre de grandeur plus faible que les rendements quantiques mesurés sur les SWCNT non greffés [109]. Notons qu'une mesure de saturation a également été réalisée sur un autre SWCNT (7,5) greffé mais composé uniquement d'un seul puits (qui sera présenté au chapitre 4) et que son rendement avoisinait 1%. Le cas du système étudié ici est donc bien particulier. Ces faibles rendements peuvent trouver une origine dans des couplages entre puits de potentiels qui créeraient des canaux de désexcitations non radiatifs additionnels et diminuerait le rendement du niveau.

Enfin, l'estimation des temps de vie, bien que largement incertaine, prédit un temps de vie de 87 ps pour la raie à 0.927 eV (magenta) contre 24 ps à 0.937 eV (bleue). Un temps de vie aussi court n'est pas usuel pour ce type de greffon, où $\tau > 100$ ps [110, 17, 15]. Afin de confirmer cette valeur, une mesure de temps de vie est effectuée.

2.4.3 Mesures de temps de vie

Pour connaître les dynamiques de notre système, des mesures de temps de vie sont menées. Après une brève présentation de la technique de mesure, les résultats expérimentaux sont présentés.

2.4.3.1 Principe de la mesure

Les mesures de temps de vie se font sous excitation impulsionnelle. Pour les puits induits par les greffons, les temps de vie varient généralement entre 100 ps et 700 ps. Pour détecter le déclin de la photoluminescence des SWCNT des détecteurs de photons uniques supra-

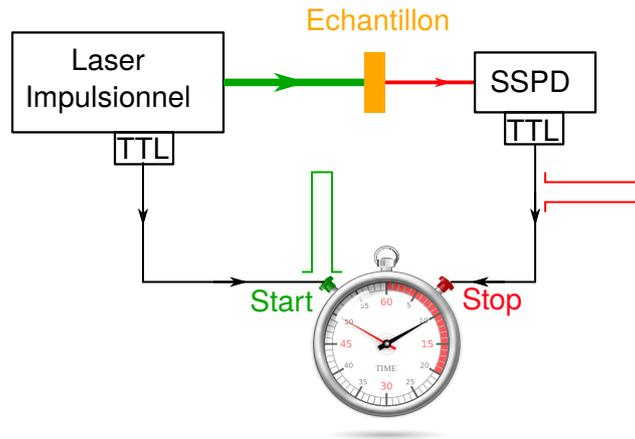


Figure 2.4.9: Schéma d'une mesure de temps de vie.

conducteurs fibrés sont utilisés (Scontel SSPD, 980 nm - 1550 nm). La photoluminescence des émetteurs est injectée dans la fibre monomode en collection comme représenté sur la figure 2.4.2 et celle-ci est acheminée soit vers les SSPD soit vers le spectromètre.

L'arrivée des photons émis sur les SSPD crée des signaux TTL envoyés sur un compteur d'évènements à deux canaux³ et qui enregistre le délai d'arrivée des signaux TTL entre les canaux (Start-Stop) avec une précision de 4 ps (figure 2.4.9). Le canal de référence est branché sur une photodiode ultrarapide couplée au laser impulsionnel qui sert de générateur de signaux TTL pour le Start. Le délai entre l'émission de l'impulsion et les photons reçus par le détecteur de photons uniques est mesuré un grand nombre de fois, permettant de reconstituer un histogramme de ces retards. Cet histogramme représente la distribution de probabilité de désexcitation de l'état excité au cours du temps. Celle-ci est mono-exponentielle pour un système à deux niveaux et lorsque la fonction de réponse instrumental (IRF pour *Instrumental Response Function* en anglais) des détecteurs de photons uniques est "idéale", c'est-à-dire qu'elle est modélisable par une distribution de Dirac. Or en pratique, les détecteurs de photons uniques sont limités par leur gigue (ou jitter), qui sont issus de tous les bruits électroniques et intrinsèques au système de détection. Ces fluctuations peuvent être approchées par une fonction gaussienne dans l'espace des temps dont la largeur à mi-hauteur (FWHM, pour *Full Width at Half Maximum*) correspond au jitter. L'IRF peut être mesurée expérimentalement.

Le signal expérimental de déclin obtenu pour un émetteur en espace libre est noté $S_{exp,FS}$ et est donné par une convolution du déclin de photoluminescence de l'émetteur

³PicoHarp 300

$S_{em,FS}$ et de la réponse instrumentale des détecteurs R_{SSPD} :

$$S_{exp,FS}(t) = (S_{em,FS} * R_{SSPD})(t). \quad (2.4.6)$$

2.4.3.2 Réponse instrumentale des SSPD

Pour caractériser la réponse instrumentale des SSPD, le laser impulsionnel, ($\lambda_{laser} = 800$ nm), fortement atténué est injecté dans une fibre monomode, elle-même branchée sur les SSPD. L'IRF mesurée est représentée par les points bleus en figure 2.4.10.(a) et son ajustement gaussien en noir avec FWHM=85 ps ($\sigma = 36$ ps). Cependant il s'avère que la fibre utilisée dans les détecteurs pour acheminer les photons jusqu'au fil supraconducteur est monomode dans la gamme 980 nm - 1550 nm et multimode pour 800 nm. Afin de vérifier que la FWHM mesurée correspond bien au jitter et non pas à l'étalement temporel lié au caractère multimode de la fibre, nous avons généré un super-continuum sur la gamme 500 nm-1030 nm en injectant le faisceau laser femtoseconde dans une fibre non-linéaire à cristaux photoniques. Le faisceau en sortie de fibre est filtré spectralement par des filtres interférentiels passe-bande de largeur 10 nm et couplé dans une fibre monomode jusqu'à nos détecteurs. En figure 2.4.10.(a) a été représentée la réponse mesurée pour $\lambda_{laser} = 980$ nm, pour le même canal de détection et possède la même FWHM que pour 800 nm.

Pour chaque canal de détection, la FWHM obtenue après ajustement a été tracée en fonction des longueurs d'onde sélectionnées dans le super-continuum, entre 800 nm et 1000 nm Fig.2.4.10.(b). Le point à 1064 nm a été mesuré avec un laser super-continuum commercial⁴ dont l'impulsion pour la source a une durée 8.8 ps sur la longueur d'onde fondamentale (1064 nm). La réponse des SSPD ne dépend quasiment pas de la longueur d'onde [111] et l'aspect multimode de la fibre ne pose pas de problème quant à la réponse temporelle qui est dominée par celle des détecteurs. Pour le super-continuum généré par le laser femtoseconde, l'élargissement de la durée de l'impulsion reste limitée à la picoseconde sur la gamme 800 nm - 980 nm.

Strictement parlant, la réponse observée en figure 2.4.10.(a) n'est pas directement la réponse des détecteurs, $R_{IRF}(t)$, mais leur convolution avec le signal de l'excitation $S_{exc}(t)$, tel que

$$R_{SSPD}(t) = (S_{exc} * R_{IRF})(t). \quad (2.4.7)$$

En pratique, comme le montre la figure 2.4.10.(b), la réponse est la même pour un impulsion de durée de 1 ps ($\lambda = 800$ nm) et pour une impulsion de 8.8 ps. L'excitation peut

⁴Fianium SC-400

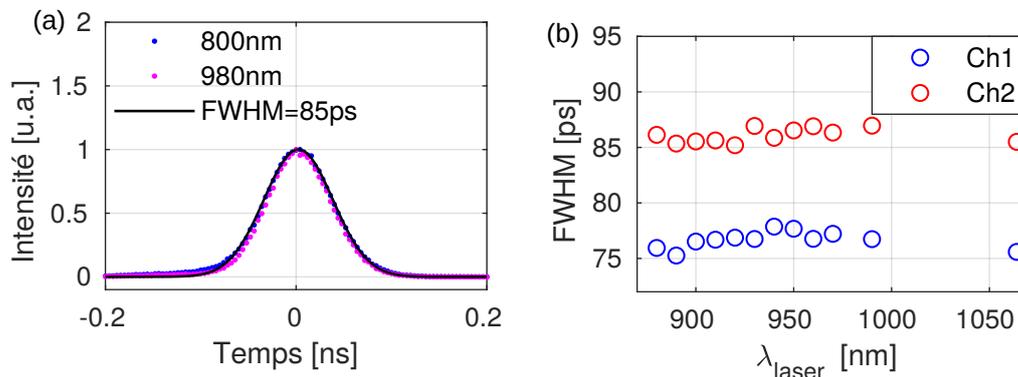


Figure 2.4.10: Caractérisation de la réponse instrumentale des SSPD sous excitation femtoseconde monochromatique ($\lambda = 800$ nm, points bleus) et après génération du super-continuum ($\lambda = 980$ nm, points roses) (a). L’ajustement gaussien est représenté en rouge (a) et les FWHM relevées sont représentées en fonction de la longueur d’onde sélectionnée pour les deux détecteurs (b).

donc être considérée comme une distribution de Dirac et $R_{SSPD}(t) = R_{IRF}(t)$. Notons cependant que la durée des impulsions du super-continuum commercial augmente rapidement lorsqu’on s’éloigne de la longueur d’onde fondamentale. Elle atteint par exemple 28 ps à 800 nm d’après les données constructeur et ne peut alors plus être considérée comme une distribution de Dirac. Nous ne pouvons donc pas utiliser cette source pour mesurer l’IRF aux longueurs d’onde de travail, 1.3 μm - 1.5 μm . Cependant au vu de nos mesures et de la littérature, nous la supposons constante avec la longueur d’onde [111].

2.4.3.3 Résultats expérimentaux

Les détecteurs SSPD ont été reçus au cours de ma thèse, ce qui a conduit à la première observation des temps de vie des greffons dans notre équipe. Avant de brancher la fibre monomode sur les SSPD, le signal en sortie de fibre est vérifié au spectromètre. Des filtres interférentiels sont ajoutés jusqu’à ce que ne soit observé qu’un seul signal : celui de la raie d’intérêt. En pratique, comme pour la super-localisation, il est difficile d’observer les raies les moins intenses parmi les 4 greffons et seules les deux plus intenses sont étudiées. Le déclin de leur photoluminescence est représenté en figure 2.4.11, ainsi que les IRF respectives. Le temps de vie de l’état $|1\rangle$ à 0.937 eV comporte un temps court et un temps long très marqués, en figure 2.4.11.(a). Le signal $S_{em,FS}$ utilisé pour modéliser ce déclin est donc une fonction biexponentielle, figure 2.4.11.(b). Il en ressort un temps court de 36 ps et un temps long de 565 ps. Le temps court de 36 ps correspond à la largeur de la fonction gaussienne ajustant l’IRF. Nous pensons donc que cette contribution provient en réalité du laser qui a été mal filtré. Cette contribution du laser affecte grandement notre

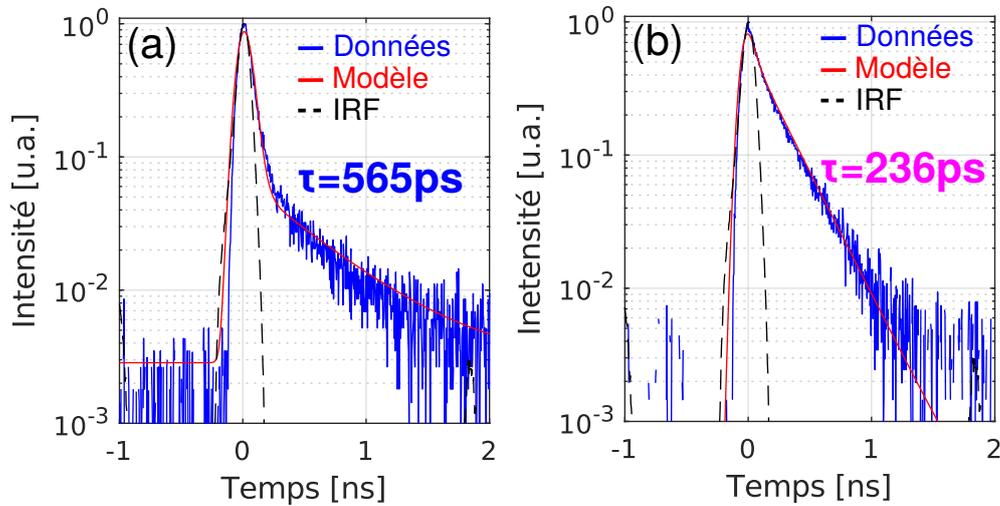


Figure 2.4.11: Temps de vie des raies $|1\rangle$ à 0.937 eV (a) et $|4\rangle$ à 0.927 eV (b).

analyse et le temps long de 565 ps est critiquable. L'analyse du temps de vie de l'état $|4\rangle$ à 0.927 eV semble elle bien monoexponentielle. En réalité, une petite contribution du laser est encore comprise dans le signal et nous choisissons encore une fois de modéliser $S_{em,FS}$ avec une fonction biexponentielle, trouvant ainsi un temps de vie de 236 ps. Les temps de vie mesurés sont plus beaucoup plus longs que ceux estimés par la méthode des flux. Les mesures de flux en utilisant un spectromètre sont toujours délicates car elles nécessitent d'intégrer correctement le flux de photons et de mesurer précisément les efficacités de collection, ce qui peut engendrer des incertitudes relativement grandes.

La sélection spectrale insuffisante et le peu de photons collectés dans la fibre monomode en espace libre ne nous permet pas de mesurer les temps de vie des autres niveaux. Pour cela, nous allons utiliser la micro-cavité fibrée Fabry-Pérot comme un filtre spectral fin (~ 0.2 nm de largeur) qui sera décrite plus spécifiquement dans le chapitre suivant pour les mesures de CQED. Cette bande-passante est observée expérimentalement et est due aux vibrations mécaniques de la cavité. La largeur théorique de la cavité attendue est de $\delta\lambda = 70$ pm. Spatialement, les 4 sites émetteurs sont couplés à la cavité dont le mode fait $1.5 \mu\text{m}$ de largeur et la longueur de cavité est ajustée pour n'être résonnante spectralement qu'avec un émetteur à la fois. Les photons sont récupérés directement via la fibre usinée et sont acheminés directement vers les SSPD. L'ensemble de ce dispositif est plus largement explicité au chapitre 4. Les temps de vie mesurés en cavité sont accélérés par des effets de couplage lumière-matière en régime de couplage faible, c'est l'effet Purcell. Ils seront mesurés pour différents mode de la cavité ce qui permettra de déduire un temps de vie en espace libre par extension. Cette approche est cohérente avec celle

Sur la figure 2.4.12 sont représentés les temps de vie de chacune des raies en cavité, au même volume de mode et aux mêmes puissances d'excitation $P = 20 \mu\text{W}$. Les temps de vie obtenus par l'ajustement des données expérimentales est annoté sur la figure avec la couleur correspondant à la raie identifiée. Parmi ces quatre temps de vie, ceux des états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ ne sont pas résolus et il s'agit des raies de plus hautes énergies, à 0.937 eV (bleue) et 0.936 eV (rouge) (cf figure 2.4.4.(a)). Le déclin de l'état $|4\rangle$ a un temps de déclin qui semble bien monoexponentiel, qui permet d'obtenir un temps de vie de 174 ps, alors que la raie $|3\rangle$ à 0.928 eV présente deux temps de vie marqués, comme le cas de la raie bleue en espace libre.

Cette mesure additionnelle en cavité montre d'une part que le temps de vie de l'état $|1\rangle$ en espace libre est bien accidentelle et qu'elle ne vaut pas 565 ps comme sur la figure 2.4.11.(a). En effet, en cavité, un temps de vie long aurait dû être également observé. Sous cet angle, le temps de vie de $|3\rangle$ en figure 2.4.12.(c) est également discutable.

Pour vérifier la robustesse de ces mesures, le volume de mode est changé et les mesures de temps de vie sont refaites aux mêmes puissances. Les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ ont des temps de vie trop courts pour être observés et l'état $|4\rangle$ a toujours un temps de déclin modélisable par une fonction monoexponentielle. Pour l'état $|3\rangle$ la forme du déclin de photoluminescence est la même pour les différents volumes de mode, ce qui confirme que soit ce signal est bien physique soit l'erreur est systématique. Or, comme la cavité vibre sur quelques centaines de μeV et que l'écart en énergie entre les états $|3\rangle$ et $|4\rangle$ est inférieure à 2 meV, il est possible que nous nous couplions partiellement à l'état $|4\rangle$ conduisant à des temps de vie enregistrés hybrides comme observé en figure 2.4.12.(c). C'est d'autant plus marquant que les temps de vie en cavité des états $|3\rangle$ et $|4\rangle$ sont sensiblement égaux. Les temps de vie de l'état $|3\rangle$ ne sont cependant pas écartés pour le moment mais nous émettons de forts doutes sur leur validité. Les temps de vie mesurés pour les différents volumes de mode sont reportés dans le tableau suivant. Les différents volumes de mode sont annotés par l'indice "p=" qui décrit les modes de résonance d'une cavité Fabry-Pérot, ce qui sera explicité au chapitre 3.

Si on considère un système à deux niveaux ayant deux canaux de désexcitation, l'un radiatif et l'autre non, alors le taux de relaxation du niveau excité au niveau fondamental s'écrit

$$\gamma_{FS} = \gamma_{FS}^{NR} + \gamma_{FS}^R, \quad (2.4.8)$$

avec γ_{FS}^R le taux de désexcitation radiatif et γ_{FS}^{NR} le taux de désexcitation non radiatif. En cavité, l'effet Purcell accélère uniquement la partie radiative par un facteur F_P et le

	E_{em} [eV]	$\tau_{cav,p=6}$ [ps]	$\tau_{cav,p=7}$ [ps]	$\tau_{cav,p=8}$ [ps]	$\tau_{cav,p=9}$ [ps]	$\tau_{FS,déduit}$ [ps]	$\tau_{FS,mesuré}$ [ps]
 1⟩	0.937	< 10	<10	< 10	< 10	< 10	-
 2⟩	0.936	< 10	<10	< 10	< 10	< 10	-
 3⟩	0.926	161	n/a	166	170	182	-
 4⟩	0.928	143	156	161	174	213	260

Table 2.4.3: Mesures des temps de vie pour les différents états pour différents modes de cavité indiqué par les indices p . Plus p est petit plus le volume de mode est petit. En gras italique : temps de vie déduits de l'ajustement des temps de vie en cavité(voir texte).

taux de relaxation s'écrit alors

$$\gamma_{cav} = \gamma_{FS}^{NR} + \gamma_{FS}^R + F_P \gamma_{FS}^R. \quad (2.4.9)$$

La différence de ces deux équations permet d'isoler F_P qui s'exprime alors comme

$$F_P = \frac{\gamma_{FS}^R + \gamma_{FS}^{NR}}{\gamma_{FS}^R} \left(\frac{\gamma_{cav}}{\gamma_{FS}} - 1 \right) = \frac{1}{\eta_{QY}} \left(\frac{\gamma_{cav}}{\gamma_{FS}} - 1 \right), \text{ avec } \eta_{QY} = \frac{\gamma_{FS}^R}{\gamma_{FS}^R + \gamma_{FS}^{NR}}. \quad (2.4.10)$$

Il sera démontré au chapitre 3 que le facteur de Purcell dépend du facteur de qualité de l'émetteur et de la cavité. Il est également inversement proportionnel au volume de mode, noté V_m , $F_P \propto \frac{1}{V_m}$. Ce qui permet d'écrire l'accélération $\frac{\gamma_{cav}}{\gamma_{FS}}$ comme une fonction affine de l'inverse du volume de mode

$$\frac{\gamma_{cav}}{\gamma_{FS}} = \frac{\tau_{FS}}{\tau_{cav}} = \frac{A}{V_m} + 1 \quad (2.4.11)$$

Les différents volumes de mode sont calculés par simulation au chapitre 3. L'ajustement des mesures de temps de vie en cavité en fonction du volume de mode permet donc d'extrapoler le temps de vie en espace libre et de trouver pour l'état **|4⟩** un temps de vie de 213 ps. En comparant cette valeur déduite avec le temps de vie mesuré en espace libre, l'incertitude sur le temps de vie extrapolé est estimée à environ 20 ps.

En conclusion, les mesures de temps de vie se sont révélées plus difficiles que prévu à cause de la sélection spectrale insuffisante. Nous n'avons pu déterminer avec certitude que le temps de vie de l'état **|4⟩** en espace libre et en cavité. Cependant nous avons également montré que les temps de vie en cavité des états **|1⟩** et **|2⟩** étaient très courts.

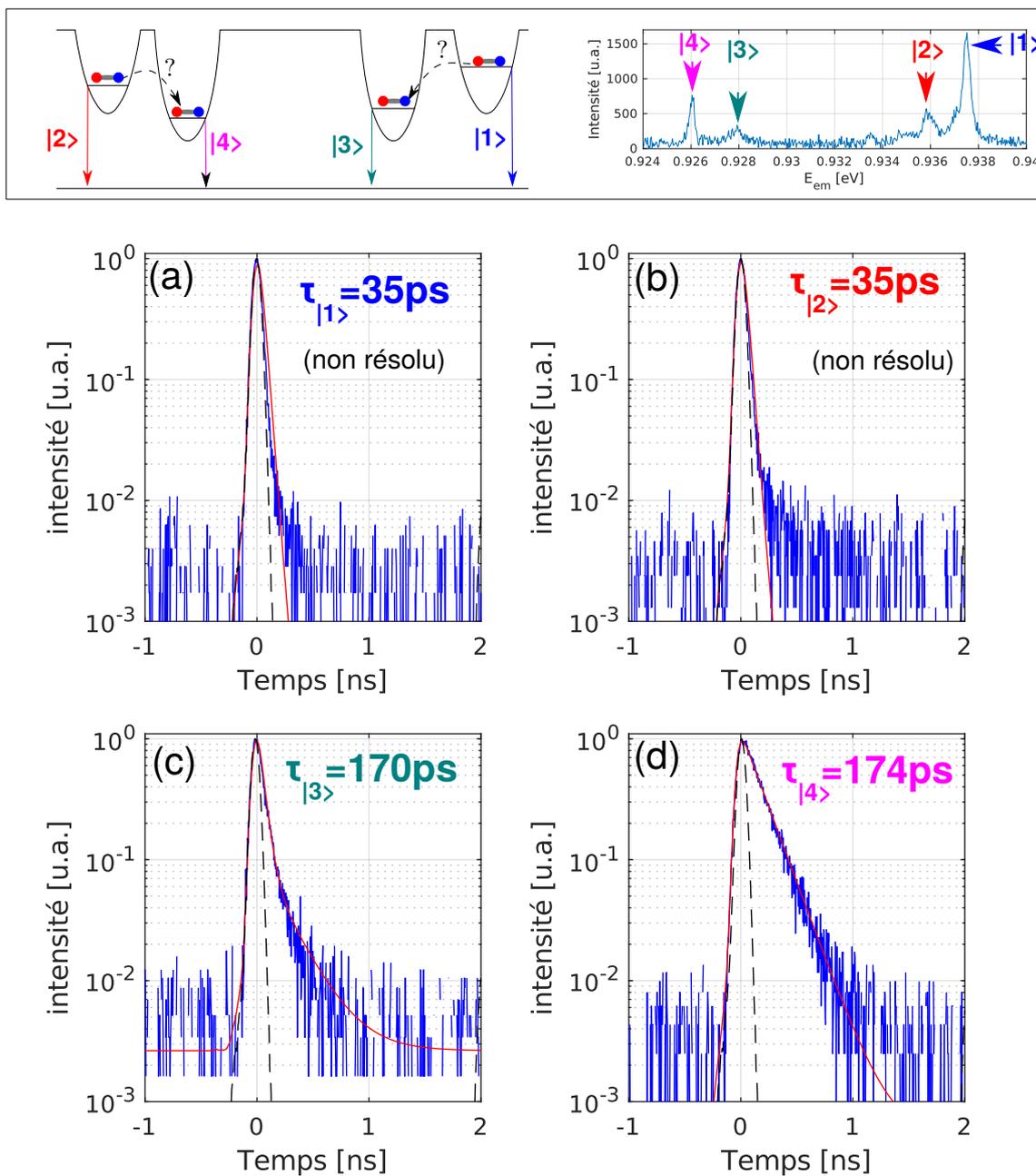


Figure 2.4.12: Temps de vie en cavité des différentes raies du système: $|1\rangle$ (a), $|2\rangle$ (b), $|3\rangle$ (c) et $|4\rangle$ (d). Les données sont en bleu, les modèles en rouge et l'IRF en traits pointillés noir. L'encadré rappelle la modélisation proposée ainsi que le spectre d'émission avec le même code couleur.

2.4.3.4 Conclusion

Les temps de vie en espace libre sont donc difficilement mesurables pour ce système du fait de la faible sélection spectrale de notre dispositif en espace libre (~ 10 meV de bande-passante) et de la difficulté à coupler le signal de photoluminescence dans une fibre monomode. Pour remédier à ce problème nous avons tiré profit de l'originalité de notre dispositif pour coupler les différents sites individuellement à la micro-cavité fibrée Fabry-Pérot et mesurer ainsi les temps de vie en cavité. Les temps de vie en espace libre ont ensuite été extrapolés à partir des modèles d'électrodynamique quantique en cavité.

Ces mesures ont montré que les temps de vie états **|1⟩** et **|2⟩** sont plus courts que la réponse temporelle de notre instrumentation, ils se dés excitent donc de façon très efficace vers d'autres niveaux, radiativement ou non. Les temps de vie en cavité de l'état **|3⟩** sont trop discutables pour pouvoir conclure, au contraire des mesures de temps de vie en cavité de l'état **|4⟩** qui permettent d'extrapoler des temps de vie relativement longs ~ 200 ps, ce qui est conforme au temps de vie mesuré en espace libre et à la littérature sur ce type de greffons et pour les SWCNTs de chiralité (7,5) [15].

2.4.4 Modélisation

Les mesures de super-localisation, de polarisation et de PLE ont confirmé que les 4 greffons appartiennent au même nanotube. Les corrélations spectrales ont montré que les greffons étaient regroupés par paires dont la distance de séparation intra-paire est inférieure à 20nm. La super-localisation a montré que la distance entre paires était de 500 nm environ. Nous considérerons donc que les deux paires sont indépendantes.

Le modèle proposé est schématisé en figure 2.4.13. L'état excité $|e\rangle$ est pompé par le faisceau d'excitation et crée au sein du nanotube un bain d'excitons qui se recombinent non-radiativement entre eux lorsqu'ils se rencontrent (Auger), ou se localisent dans les pièges. Ce processus de capture des excitons dans les pièges est rapide, ce qui permet de supposer que les niveaux des états $|i\rangle$, avec $i = 1, 2, 3$ ou 4 sont peuplés quasi-instantanément par la pompe. Si les puits sont suffisamment proches, alors il est possible que les fonctions d'onde des excitons se recouvrent conduisant à une probabilité importante de recombinaison par effet Auger. C'est pour cette raison que nous considérerons dans un premier temps seul exciton par système,

$$\begin{cases} N_1 + N_3 + N_g = 1 \\ N_2 + N_4 + N_g = 1 \end{cases} \quad (2.4.12)$$

Les mesures de temps de vie pour le système $\{1,3\}$ donnent un temps de vie court

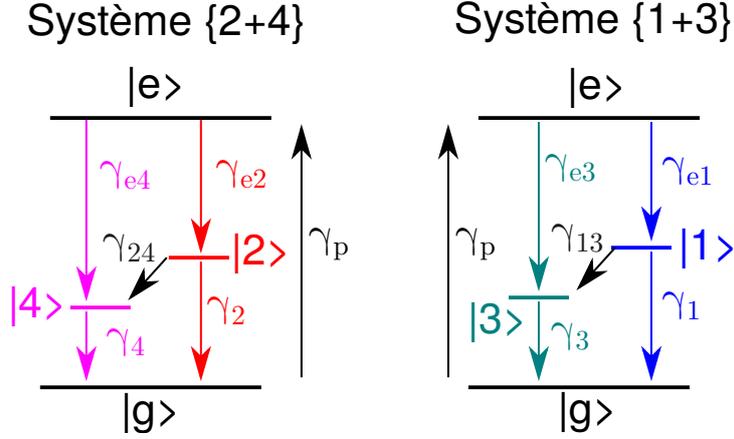


Figure 2.4.13: Schéma des paires de puits découplés.

pour l'état $|1\rangle$ et un temps de vie hybride intermédiaire pour l'état $|3\rangle$. Les mesures rendent compte de la relaxation totale à travers le taux $\gamma_i = \gamma_i^R + \gamma_i^{NR}$. De même, pour le système $\{2,4\}$ avec cependant une différence notable : le temps de vie du niveau $|2\rangle$ est particulièrement court et celui du niveau $|4\rangle$ est cohérent avec la littérature. Au vu de la proximité des pièges, nous suggérons un couplage entre les puits au sein d'une même paire, orienté du niveau le plus haut en énergie vers celui de plus basse énergie, le couplage inverse étant peu favorable au vu de l'énergie thermique ($k_B T = 0.8$ meV à $T = 10$ K) et de l'écart d'énergie (10 meV).

2.4.4.1 Dynamique du système

Les processus de désexcitation γ_{ei} , avec $i = 1, 2, 3, 4$ sont suffisamment rapides pour considérer directement un pompage de l'état $|g\rangle$ vers les états $|i\rangle$ qui sera noté r_i . Les équations de population pour un système $\{i, j\}$ avec $E_i > E_j$, c'est-à-dire $i = 1$ ou 2 et $j = 3$ ou 4 , s'écrivent

$$\begin{cases} \frac{dN_i}{dt} = r_i N_g - \gamma_i N_i - \gamma_{ij} N_i \\ \frac{dN_j}{dt} = r_j N_g - \gamma_j N_j + \gamma_{ij} N_i \end{cases}, \quad (2.4.13)$$

En régime stationnaire, sous excitation continue et avec la condition $N_i + N_j + N_g = 1$, l'occupation des états s'écrivent

$$\begin{cases} N_{\infty, i} = \frac{r_i}{\gamma_i + \gamma_{ij}} \frac{1}{1 + \frac{\gamma_{ij} + \gamma_j}{(\gamma_i + \gamma_{ij})\gamma_j} r_i + \frac{1}{\gamma_j} r_j} \\ N_{\infty, j} = \frac{\gamma_{ij} r_i + (\gamma_i + \gamma_{ij}) r_j}{\gamma_j (\gamma_i + \gamma_{ij})} \frac{1}{1 + \frac{\gamma_{ij} + \gamma_j}{(\gamma_i + \gamma_{ij})\gamma_j} r_i + \frac{1}{\gamma_j} r_j} \end{cases}. \quad (2.4.14)$$

Dans ce modèle, il est remarquable d'observer que les états couplés saturent aux mêmes puissances de saturation qu'on notera par la suite $P_{sat,0}$. Le taux de pompage r_i (respectivement, r_j) est la probabilité par seconde de création de l'exciton sur l'état $|i\rangle$ (respectivement $|j\rangle$) et s'écrit

$$r_i = \alpha_i \frac{P}{h\nu} \frac{\sigma}{S}, \quad (2.4.15)$$

où P est la puissance incidente de l'excitation à l'énergie $h\nu$, S est la surface du faisceau, σ la section efficace de création de l'exciton au voisinage du système et α_i la probabilité qu'a l'exciton de peupler l'état $|i\rangle$. Les populations à l'état stationnaire peuvent donc se réécrire en fonction de la puissance incidente comme

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{\infty,i} = \frac{P/P_{sat,i}}{1+P/P_{sat,0}} \\ N_{\infty,j} = \frac{P/P_{sat,j}}{1+P/P_{sat,0}} \end{array} \right. , \text{ avec } \begin{array}{l} P_{sat,0} = \frac{Sh\nu}{\sigma} \left(\frac{(\gamma_i+\gamma_{ij})\gamma_j}{\alpha_j(\gamma_i+\gamma_{ij})+\alpha_i(\gamma_j+\gamma_{ij})} \right) \\ P_{sat,i} = \frac{Sh\nu}{\sigma} \frac{\gamma_{ij}+\gamma_i}{\alpha_i} \\ P_{sat,j} = \frac{Sh\nu}{\sigma} \frac{(\gamma_{ij}+\gamma_i)\gamma_j}{\gamma_{ij}\alpha_i+(\gamma_i+\gamma_{ij})\alpha_j} \end{array} \quad (2.4.16)$$

Pour un système fermé, le rapport des populations est indépendant de la puissance et vaut

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{r_i\gamma_j}{\gamma_{ij}r_i + (\gamma_i + \gamma_{ij})r_j} = \text{cte.} \quad (2.4.17)$$

Ainsi une mesure de saturation sous excitation continue permettrait de vérifier d'une part si l'hypothèse d'un système couplé et fermé est vraie, en mesurant le rapport N_i/N_j et d'obtenir les puissances de saturation $P_{sat,i}$, $P_{sat,j}$ et $P_{sat,0}$ pour en déduire les taux de déclin.

2.4.4.2 Mesure de saturation sous excitation continue

Un exemple de spectre du système est donné en figure 2.4.14.(a), à $P = 14$ mW, avec son ajustement par 4 fonctions lorentziennes centrées sur chaque raie. La saturation associée à chacune de ces raies est représentée en figure 2.4.14.(b), avec le même code couleur. Sur la figure 2.4.14, un schéma au-dessus des figures rappelle le modèle. La saturation a été réalisée à $\lambda_{exc} = 800$ nm avec des temps d'intégration de 200 s pour $P < 125$ μ W et 50 s au-delà. L'intensité mesurée par la caméra InGaAs est directement proportionnelle au nombre de photons. Les relations 2.4.16 peuvent donc être utilisées comme fonction de modélisation de la saturation. La fonction de modélisation utilisée pour chaque état $|i\rangle$ est

$i =$	 1⟩	 2⟩	 3⟩	 4⟩
$I_0(\text{coups/s}/\mu\text{W})$	5.5	2.3	1.8	5.9
$P_{0,i}(\text{mW})$	17.3	29.1	10.2	1.3

Table 2.4.4: Comparaison des paramètres libres tirés de l'ajustement.

$$I_i(P) = I_{0,i} \frac{P}{1 + P/P_{0,i}}, \quad (2.4.18)$$

où $P_{0,i}$ et $I_{0,i}$ sont les paramètres libres de la fonction d'ajustement. Les résultats des ajustements sont donnés dans le tableau 2.4.4. Sur la figure 2.4.14.(b), on observe que la transition de l'état **|2⟩** ne semble pas saturer, au contraire des autres états. Dans le tableau 2.4.4 on observe que les états de plus basses énergies (**|3⟩** et **|4⟩**) saturent en premier, ce qui indique un temps de vie de l'exciton plus long sur ces états que sur **|1⟩** et **|2⟩** respectivement, ce qui est cohérent avec les mesures de temps de vie. De plus les plateaux des états **|3⟩** et **|4⟩** sont à peu près égaux, ce qui montre que leur temps de recombinaison radiative sont comparables. Au regard de ces observations, nous interprétons les états **|1⟩** et **|2⟩** comme des états brillants, aux temps de vie courts, et les états **|3⟩** et **|4⟩** comme des états gris, aux temps de vie longs.

Pour tester la validité de notre modèle, nous comparons les puissances de saturation obtenues. Au sein d'une même paire elles sont sensées être égale d'après les relations 2.4.16. Pour le système **{|1⟩ + |3⟩}**, les puissances de saturation obtenues sont du même ordre de grandeur, mais pas tout à fait égales. C'est pourquoi nous avons tracé sur les rapports I_1/I_3 et I_4/I_2 en fonction de la puissance d'excitation sur les figures 2.4.14.(c) et 2.4.14.(d) respectivement. D'après la relation 2.4.17, ce rapport doit être constant avec la puissance. C'est effectivement ce qui est observé pour sur la figure 2.4.14.(c) pour les états **|1⟩** et **|3⟩** avec un rapport $I_1/I_3 \simeq 3.3 \pm 0.5$ mais pas pour les états **|2⟩** et **|4⟩**, figure 2.4.14.(d). On peut donc en conclure que le système **{|1⟩ + |3⟩}** est un système couplé mais pas le système **{|2⟩ + |4⟩}** qui nécessite de revoir le modèle proposé. La révision du modèle est encore à l'étude et n'a pas encore aboutie. Qualitativement on peut cependant avancer deux hypothèses pour ce système. Soit il existe des canaux de désexcitation additionnels qu'on doit introduire à la main, mais dont la validité est difficilement démontrable expérimentalement, soit les états **|2⟩** et **|4⟩** sont indépendants malgré leur proximité ce qui expliquerait le comportement en figure 2.4.14.(d). Il serait alors possible que l'état **|2⟩** soit couplé à un état de recombinaison non-radiative ce qui expliquerait sa faible brillance et son taux de recombinaison rapide.

Récemment, Weight *et al.* ont étudié par DFT et TD-DFT le couplage de greffons

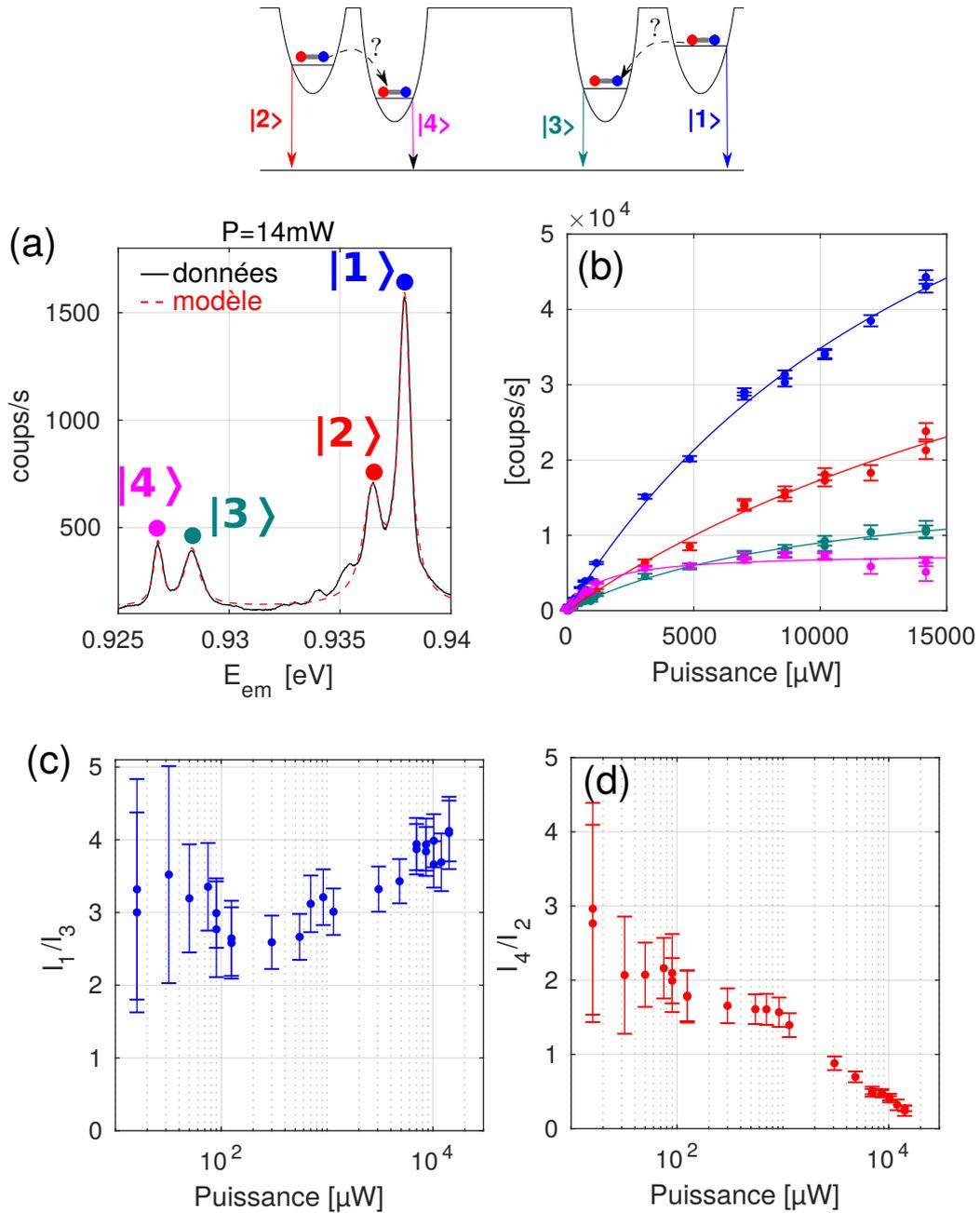


Figure 2.4.14: Étude en saturation sous excitation continue à 800nm du système à 4 greffons au réseau le plus dispersif. (a) Spectre typique du système. (b) Saturation obtenue par modélisation de chaque raie par une fonction lorentzienne avec les barres d'erreur. Rapport des populations $\frac{N_1}{N_3}$ (c) et $\frac{N_4}{N_2}$ (d) en fonction de la puissance d'excitation.

au sein d'un même SWCNT sur la base des quelques études expérimentales réalisées à température ambiante [112]. Ils différencient les interactions entre pièges excitoniques suivant leur positions relatives (suivant l'axe du SWCNT ou sur la circonférence): lorsque les greffons sont séparés de moins de 2.5 nm, l'interaction entre puits excitoniques est plutôt associée à un couplage tunnel dû au recouvrement des fonctions d'onde des excitons alors qu'au-delà de 2.5 nm, l'interaction entre puits est associée à une interaction dipôle-dipôle. Quelques travaux expérimentaux discutent de ces pièges couplés notamment par des études de super-localisation [113, 114] et de temps de vie [110, 115], mais aucune image complète d'un système de puits couplés n'a encore été dégagée expérimentalement.

Conclusion

Ce chapitre a mis en lumière les mécanismes de localisation des excitons au sein des nanotubes de carbone à température cryogénique, en étudiant premièrement le cas des nanotubes de carbone longs. Les interactions diverses avec l'environnement créent des variations locales du potentiel ressenti par le centre de masse de l'exciton et donc des pièges fortuits pour les excitons. Une étude de super-localisation hyper-spectrale sur quelques dizaines de SWCNT a permis de déterminer la distribution des distances de ces pièges, qui est Poissonienne de paramètre 70nm. Enfin la distribution énergétique de ces pièges est de quelques dizaines de meV, ce qui laisse penser que certains d'entre eux sont stables à température ambiante. L'étude sur les SWCNT nus s'est conclue par des mesures de PLE qui ont montré que l'image de la transition excitonique S_{11} doit être revue à température cryogénique. Les PLE montrent que le caractère universel des comportements excitoniques à haute énergie d'excitation se perd lorsque l'excitation est quasi-résonnante. Sous excitation quasi-résonnante, ce sont les résonances locales d'absorption des pièges qui sont sondées. A température ambiante, les pièges excitoniques se comportent donc comme des boîtes quantiques indépendantes.

Forts de cette première approche, des études similaires ont été menées sur des SWCNT longs ayant subi le greffage d'une fonction chimique agissant comme piège excitonique induit et profond. Les études préliminaires de super-localisation sur ces objets ont permis de montrer que la répartition des pièges restait *a priori* inchangée. Les premières études en PLE menées ont montré des résultats préliminaires très encourageants avec la possibilité de sélectionner directement les niveaux d'absorption des pièges induits. Les limites techniques nous empêchent cependant de sonder ces pièges à plus basse énergie, où nous espérons observer des résonances fines énergétiquement. De plus, une étude plus exotique sur la reconfiguration du greffon a été menée, ce qui ouvrirait la voie à une compréh-

sion plus fine des mécanismes photo-chimiques et peut-être à un contrôle optique *in situ* [17, 106, 116].

Enfin, une étude comparée des corrélations spectrales sur un SWCNT nu et un SWCNT greffé a été menée, avec la découverte intrigante d'un système de 4 greffons aux énergies d'émission proches (10 meV). Ce système a été ensuite étudié en détail pour montrer qu'il s'agissait de deux paires de greffons appartenant au même nanotube grâce à une mesure de super-localisation, de polarisation et de PLE. Puis des mesures de temps de vie et de saturation ont permis d'établir un modèle qui décrit les couplages entre puits. Cette étude ouvre la voie à des éventuels couplages croisés entre pièges au sein d'un même nanotube de carbone et une micro-cavité fibrée [31]. Il faudrait pour cela que les énergies d'émission soit proches les unes des autres et que les couplages à la cavité soit efficaces.

Chapter 3

Contrôle de l'émission spontanée d'un émetteur unique en cavité

Contents

3.1	Système atomique unique en cavité	113
3.1.1	Interaction lumière-matière en espace libre	113
3.1.1.1	Interaction lumière-matière	113
3.1.1.2	Émission spontanée en espace libre	114
3.1.1.3	Couplage de l'émetteur unique avec une cavité	115
3.1.2	Effet Purcell	117
3.1.2.1	L'effet Purcell pour un système à deux niveaux	118
3.1.2.2	État de l'art expérimental	122
3.2	Atome artificiel en matière condensée	123
3.2.1	Modélisation du déphasage pur	125
3.2.2	Couplage lumière-matière d'un atome artificiel	126
3.2.3	État de l'art expérimental	128
3.2.3.1	Les différentes cavités en matière condensée	128
3.2.3.2	Nanotubes de carbone en cavité	133
3.2.4	Conclusion	143
3.3	Cavité optique Fabry-Pérot	144
3.3.1	Conditions de résonance	144
3.3.2	Spectre de transmission	148
3.4	Minimisation du volume de mode	150
3.4.1	Fabrication des micro-miroirs	150

3.4.1.1	Préparation des fibres	151
3.4.1.2	Ablation laser	151
3.4.1.3	Épointage de la fibre	155
3.4.1.4	Miroir de Bragg	157
3.5	Estimation de la finesse réelle	162
3.5.1	Mesure de la finesse réelle	163
3.5.1.1	Mesure de la finesse sur la plateforme de caractérisation	164
3.5.1.2	Mesure de finesse dans le cryostat	168
3.5.2	Pertes sèches	173
3.5.2.1	Miroir de taille finie	173
3.5.2.2	Pertes optiques dans l'échantillon	176
3.5.2.3	Diffusion du micro-miroir	178
3.5.2.4	Conclusion	181

Une source de photons uniques est un objet n'émettant qu'un seul photon par cycle d'excitation/désexcitation. Elle doit donc se résumer à un seul site émetteur sous la forme d'un pseudo système à deux niveaux. Les premières réalisations de sources de photons uniques datent des années 70 avec des atomes dont les niveaux d'énergie sont bien définis [8]. Ce n'est qu'au début des années 2000 qu'émergent les premières sources de photons uniques dans la matière condensée. Il s'agit alors de boîtes quantiques ou de défauts ponctuels dans un cristal. Ces sites émetteurs sont appelés "atomes artificiels" car disposent de niveaux d'énergie bien définis par le confinement quantique au sein d'un continuum d'énergie.

Depuis une vingtaine d'année, l'engouement pour ces sources de photons uniques a grandi et de nombreux nouveaux systèmes rentrent dans cette grande famille, comme récemment les boîtes quantiques de graphène, les pérovskites et même certains matériaux 2D, avec pour application envisagée la réalisation d'un réseau de télécommunication sécurisé par cryptographie quantique. A ce titre, les exigences pour le développement des sources de photons uniques se sont alourdies: les sources doivent émettre dans les bandes télécoms ($\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ à $1.55 \mu\text{m}$) afin de profiter du réseau déjà en place, doivent être facilement intégrables avec l'électronique existante, peu coûteuses et efficaces (1 photon/cycle d'excitation) en plus d'émettre des photons indiscernables. Certaines sources sont déjà plus abouties que d'autres mais aucune source remplissant tous ces critères n'existe encore. Les SWCNTs sont des sources de photons uniques étudiées en amont

et remplissent certaines de ces caractéristiques. Le point le plus limitant est leur efficacité quantique qui n'est que de 1%. L'ajout d'une cavité autour de l'émetteur permet l'amélioration de l'émission spontanée via le facteur de Purcell, ce qui le rendrait compétitif si l'amélioration est significative.

Dans ce chapitre je développerai les aspects théoriques de l'interaction lumière-matière en cavité, d'abord pour un système à deux niveaux idéal avant de m'intéresser à un système d'atome artificiel. Ces atomes artificiels présentent la particularité d'être soumis à un élargissement homogène qui impacte les interactions lumière-matière par rapport aux systèmes à deux niveaux parfaits. Après un bref état de l'art sur les cavités et les émetteurs solides en cavité, je détaillerai le principe générale d'une cavité Fabry-Pérot avant de détailler la fabrication des micro-cavité fibrée développée en collaboration avec l'équipe de Jakob Reichel du Laboratoire Kastler Brossel. Enfin je détaillerai la caractérisation de ces cavités.

3.1 Système atomique unique en cavité

Dans cette partie les aspects théoriques de l'interaction lumière-matière sont abordés pour un émetteur à deux niveaux. La désexcitation spontanée du système en espace libre est d'abord étudiée avant d'approfondir l'interaction lumière-matière en cavité. Le facteur de Purcell défini comme le rapport entre le taux d'émission spontané en cavité et en espace libre est explicité avant d'identifier deux régimes d'interaction lumière-matière en cavité - le régime de couplage fort et le régime de couplage faible - ainsi que leurs signatures expérimentales. Enfin un bref état de l'art expérimental sur les systèmes atomiques en cavité est présenté.

3.1.1 Interaction lumière-matière en espace libre

3.1.1.1 Interaction lumière-matière

Nous considérons un système à deux niveaux en espace libre. Le niveau le plus bas est le niveau fondamental noté $|g\rangle$ d'énergie E_g et le niveau le plus haut est l'état excité d'énergie E_e , et noté $|e\rangle$. La différence d'énergie est $\Delta E = E_e - E_g > 0$. Chacun de ces niveaux est peuplé par un nombre d'électrons noté respectivement N_g et N_e . A l'équilibre thermique, ces populations suivent une relation de Boltzmann :

$$\frac{N_e}{N_g} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (3.1.1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température du système. Pour qu'il y ait interaction entre un champ électromagnétique et le système, il doit y avoir un échange d'énergie assuré par un photon de fréquence $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ où h est la constante de Planck. Trois processus issus d'une telle interaction peuvent être identifiés : l'émission spontanée, l'absorption, et l'émission stimulée et sont représentés en figure 3.1.1.

Dans le processus d'émission spontanée un électron du niveau $|e\rangle$ se désexcite dans le niveau fondamental $|g\rangle$ en émettant un photon de fréquence ν . Il est émis dans n'importe quelle direction sans phase particulière. Lorsqu'un photon de fréquence ν du champ électromagnétique extérieur arrive sur le système il peut être absorbé et promouvoir un électron du niveau $|g\rangle$ vers le niveau $|e\rangle$: c'est l'absorption. Enfin pour l'émission stimulée un photon extérieur d'énergie $h\nu$ force la désexcitation d'un électron du niveau excité vers le niveau fondamental, résultant en l'émission d'un photon supplémentaire de même fréquence, même phase et même direction. Ce dernier cas est le phénomène physique donnant lieu aux lasers.

3.1.1.2 Émission spontanée en espace libre

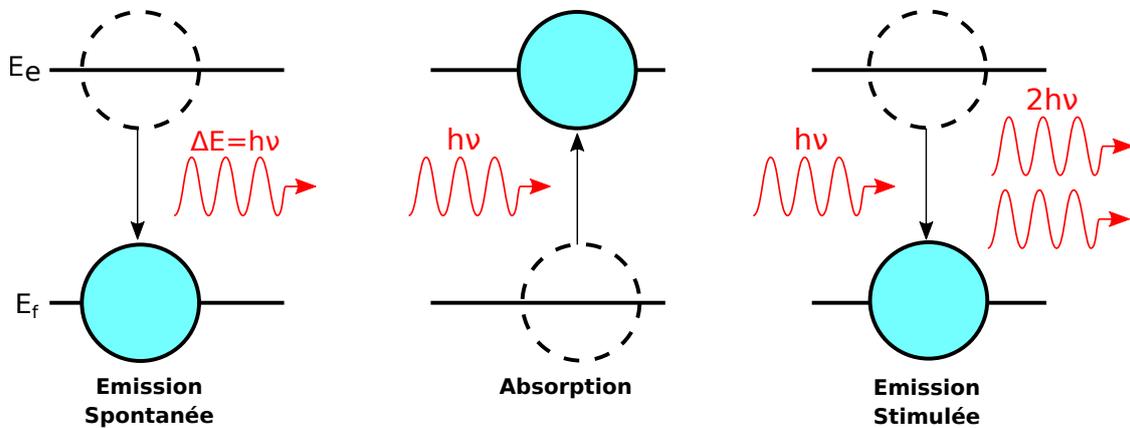


Figure 3.1.1: Schéma des interactions lumière-matière pour un système à deux niveaux en espace libre. L'émission spontanée consiste en la désexcitation du système par émission d'un photon d'énergie $\Delta E = E_e - E_f$. L'absorption consiste en la promotion d'un électron du niveau fondamental vers le niveau excité par absorption d'un photon. L'émission stimulée consiste en la désexcitation du système en présence d'un photon extérieur, et l'émission d'un photon de même énergie et direction que celui incident.

L'émetteur est supposé parfait et est placé dans un volume infini V . Le système considéré est composé des électrons du système à deux niveaux et des photons interagissant avec lui. Par simplicité seuls un électron et un photon constituent la base du système.

L'électron peut être soit dans l'état $|g\rangle$ soit dans l'état $|e\rangle$ et le photon est soit absent, noté $|0\rangle$ soit présent, noté $|1\rangle$.

Le taux d'émission spontané est défini par la transition entre le niveau $|e, 0\rangle$ et le niveau $|g, 1\rangle$. L'hamiltonien décrivant l'interaction entre le système à deux niveaux et le champ électrique \mathbf{E} s'exprime en fonction du moment dipolaire $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$ comme $H = -\mathbf{d}\cdot\mathbf{E}$. Le taux d'émission spontané en espace libre est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\gamma_{\text{FS}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle e, 0 | -\mathbf{d}\cdot\mathbf{E} | g, 1 \rangle|^2 DoS(\omega), \quad (3.1.2)$$

avec DoS la densité d'états électromagnétique, et $\hbar = h/2\pi$, la constante de Planck réduite. Dans la seconde quantification, le champ \mathbf{E} s'écrit comme

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2V\epsilon_0}} (\hat{\mathbf{a}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{a}}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) = iE_0 \sum_{\mathbf{k}} (\hat{\mathbf{a}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{a}}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}), \quad (3.1.3)$$

avec $\hat{\mathbf{a}}$ et $\hat{\mathbf{a}}^\dagger$ les opérateurs annihilation et création, respectivement, V le volume du système considéré, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, $\hbar\omega$ l'énergie du photon impliqué dans la transition entre les états $|e, 0\rangle$ et $|g, 1\rangle$ et $E_0 = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2V\epsilon_0}}$. L'élément $|\langle e, 0 | -\mathbf{d}\cdot\mathbf{E} | g, 1 \rangle|^2 = \int_V |\langle e, 0 | -\mathbf{d}\cdot\mathbf{E} | g, 1 \rangle \langle g, 1 | -\mathbf{d}^*\cdot\mathbf{E}^* | e, 0 \rangle| dV$ peut se calculer exactement en moyennant sur les 3 directions de l'espace et s'exprime comme

$$|\langle e, 0 | -\mathbf{d}\cdot\mathbf{E} | g, 1 \rangle|^2 = \frac{1}{3}\mu^2 E_0^2, \quad (3.1.4)$$

avec μ le moment dipolaire de la transition définie par $\boldsymbol{\mu} = -e\langle e | \mathbf{r} | g \rangle$. La densité d'état de photons DoS dans le volume V , s'exprime comme

$$DoS(\omega) = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3}, \quad (3.1.5)$$

ce qui permet d'en déduire finalement le taux d'émission spontané dans le vide,

$$\gamma_{\text{FS}} = \frac{\mu^2 \omega^3}{3\pi\hbar\epsilon_0 c^3}, \quad (3.1.6)$$

qui dépend seulement du moment dipolaire de transition et de la fréquence de la transition.

3.1.1.3 Couplage de l'émetteur unique avec une cavité

Une cavité est désormais ajoutée au système. Le modèle de Jaynes-Cummings décrit le comportement lumière-matière pour un émetteur dans une cavité parfaite, donc sans

pertes. L'hamiltonien associé s'exprime comme :

$$H = H_X + H_{cav} + H_I, \quad (3.1.7)$$

avec $H_X = \hbar\omega_X|e\rangle\langle e|$ l'hamiltonien de l'émetteur. L'énergie de l'état fondamental est pris comme référence, $E_g = 0$. H_{cav} est l'hamiltonien des photons du mode de la cavité résonnante à ω_{cav} , $H_{cav} = \hbar\omega_{cav}\hat{a}^\dagger\hat{a}$. $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ est l'opérateur nombre et rend compte du nombre de photons dans la cavité, avec \hat{a}^\dagger l'opérateur création de photons et \hat{a} l'opérateur annihilation de photons. H_I est l'hamiltonien d'interaction entre le système à deux niveaux et les photons et s'exprime comme

$$H_I = i\hbar g (\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- - \hat{\sigma}_+\hat{a}), \quad (3.1.8)$$

où $\hat{\sigma}_+$ rend compte de la promotion d'un électron de $|g\rangle$ vers $|e\rangle$ alors que $\hat{\sigma}_-$ rend compte de la désexcitation. Le terme g est appelé constante de couplage de Rabi, et s'exprime comme

$$2\hbar g = \sqrt{\frac{2\mu^2\hbar\omega}{\epsilon_0 V}}. \quad (3.1.9)$$

La constante g caractérise l'interaction entre le système à deux niveaux et le champ électromagnétique. Il est dépendant du volume de la cavité, mais aussi de l'émetteur par le moment dipolaire de transition μ . L'hamiltonien H commute avec l'opérateur nombre d'excitation $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{\sigma}^+\hat{\sigma}^-$ donc la base de l'espace de Hilbert se trouve réduite à $\{|g, n+1\rangle, |e, n\rangle\}$. Par simplicité, on ne considère que le photon émis par l'émetteur dans une cavité vide de photons, $n = 0$. L'hamiltonien s'écrit alors

$$H = \hbar \begin{bmatrix} \omega_{cav} & ig \\ -ig & \omega_X \end{bmatrix} \quad (3.1.10)$$

Les valeurs propres de l'hamiltonien sont calculées et valent $E_\pm = \hbar \left(\omega_{cav} - \frac{\delta}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + 4g^2} \right)$ où $\delta = \omega_{cav} - \omega_X$ est le désaccord entre la fréquence de résonance de la cavité et la fréquence de transition. La différence d'énergie entre les états propres vaut

$$\Delta E = \hbar \sqrt{\delta^2 + 4g^2}, \quad (3.1.11)$$

et les vecteurs propres stationnaires s'écrivent:

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \cos(\theta)|g, 1\rangle + \sin(\theta)|e, 0\rangle \\ |\psi_-\rangle &= \sin(\theta)|g, 1\rangle + \cos(\theta)|e, 0\rangle \end{aligned}, \quad (3.1.12)$$

avec $\tan(\theta) = \frac{2g}{\delta}$. Ces deux états sont dits intriqués. L'intrication est maximisée lorsque la cavité est résonnante avec l'émetteur ($\delta = 0$). Les vecteurs propres deviennent :

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|g, 1\rangle \pm |e, 0\rangle). \quad (3.1.13)$$

L'évolution temporelle de ce système peut être anticipée. A l'instant $t = 0$, nous imposons au système à deux niveaux d'être dans l'état excité $|e, 0\rangle$. Il s'écrit en fonction des vecteurs propres comme :

$$|\psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_+\rangle - |\psi_-\rangle), \quad (3.1.14)$$

et l'évolution du système vaut alors :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\psi_+\rangle e^{\frac{-iE_+t}{\hbar}} - |\psi_-\rangle e^{\frac{-iE_-t}{\hbar}} \right), \\ &= e^{-i\omega_{cav}t} (-i \sin(gt)|g, 1\rangle + \cos(gt)|e, 0\rangle) \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

toujours en supposant $\delta = 0$. Le système oscille entre les deux états $|e, 0\rangle$ et $|g, 1\rangle$ avec une fréquence de $g/2\pi$. Après préparation du système dans l'état $|e, 0\rangle$ à $t=0$, la probabilité de le trouver dans l'état $|e, 0\rangle$ s'écrit,

$$P(t) = |\langle e, 0|\psi(t)\rangle|^2 = \cos^2(gt). \quad (3.1.16)$$

L'échange d'énergie est cohérent entre la cavité et l'émetteur et est connu comme les oscillations de Rabi. Soulignons que le système développé ici est largement idéalisé. Dans la section suivante nous verrons le cas d'un système à deux niveaux et d'une cavité avec pertes.

3.1.2 Effet Purcell

En 1946, Purcell démontra que l'émission spontanée d'un émetteur unique dépend de ses propriétés mais également de son environnement [22]. Plus spécifiquement, l'émission spontanée peut être accélérée lorsqu'une cavité est mise en résonance avec l'émetteur. C'est l'effet Purcell. Pour le modéliser, il faut compléter le modèle Jaynes-Cummings ci-dessus par des pertes de la cavité. Une autre approche possible est de revoir la densité d'états des photons dans le cas d'une cavité et de déduire l'effet Purcell par la règle d'or de Fermi. La première méthode permet également de discuter le passage entre les deux régimes de couplage dits couplage faible et fort.

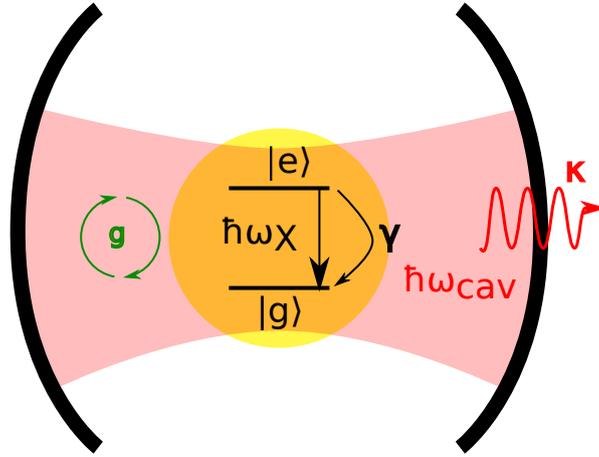


Figure 3.1.2: Schéma d'un système à deux niveaux parfait couplé cavité avec un taux g . La cavité est résonnante avec les photons d'énergie $\hbar\omega_{cav}$ et possède un taux de pertes κ . Le système à deux niveaux de transition $\hbar\omega_{\chi}$ un taux de relaxation γ . Dans la section 3.1.1.3 les pertes sont considérées nulles, mais pas dans la section 3.1.2.1

3.1.2.1 L'effet Purcell pour un système à deux niveaux

Cavité avec des pertes Les pertes considérées dans ce paragraphe sont de deux types. D'une part, il est supposé que l'émetteur peut se désexciter de façon radiative, via des modes électromagnétiques non couplés avec la cavité, avec un taux de transition γ . D'autre part les photons passent un temps fini τ_{cav} dans la cavité avant d'en sortir. Le taux de fuite est noté κ et il est relié à la largeur spectrale de la cavité $\hbar\kappa$ et à son facteur de qualité $Q_{cav} = \omega_{cav}/\kappa$.

La base de cet espace peut se limiter de manière simplifiée à la base $\{|e, 0\rangle, |g, 1\rangle, |g, 0\rangle\}$. Le comportement dynamique des états en cavité s'exprime mieux dans le formalisme de matrice de densité. Avec les éléments introduits, un état $|g, 1\rangle$ se désexcite dans l'état $|g, 0\rangle$ à un taux κ et l'état $|e, 0\rangle$ peut se désexciter dans l'état $|g, 0\rangle$ à un taux γ . L'évolution de la matrice de densité s'écrit alors

$$\dot{\rho} = \frac{1}{i\hbar}[H, \rho] + \mathcal{L}(\sqrt{\gamma}\hat{\sigma}_-) + \mathcal{L}(\sqrt{\kappa}\hat{a}), \quad (3.1.17)$$

où les opérateurs \mathcal{L} sont les opérateurs de Lindblad qui vérifient pour tout opérateur \hat{c} la relation $\mathcal{L}(\hat{c}) = \hat{c}\rho\hat{c}^\dagger - \frac{1}{2}\{\hat{c}^\dagger\hat{c}, \rho\}$ avec $\{, \}$ le crochet de Poisson. Sur la base considérée, les pertes via le niveau $|g, 0\rangle$ sont à estimer, ce qui nous conduit aux relations suivantes

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\langle g, 1|\rho|g, 0\rangle &= g\langle e, 0|\rho|g, 0\rangle - (i\omega_{\chi} + \frac{\gamma}{2})\langle g, 1|\rho|g, 0\rangle \\ \frac{d}{dt}\langle e, 0|\rho|g, 0\rangle &= -g\langle g, 1|\rho|g, 0\rangle - (i\omega_{cav} + \frac{\kappa}{2})\langle e, 0|\rho|g, 0\rangle \end{cases} \quad (3.1.18)$$

Ces deux équations sont des équations d'oscillateurs harmoniques couplés et amortis. La résolution de ce type d'équation peut se faire par diagonalisation de la matrice M telle que

$$\dot{X} = MX \iff \begin{bmatrix} \frac{d}{dt}\langle g, 1|\rho|g, 0\rangle \\ \frac{d}{dt}\langle e, 0|\rho|g, 0\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -i\omega_X - \gamma/2 & g \\ -g & -i\omega_{cav} - \kappa/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle g, 1|\rho|g, 0\rangle \\ \langle e, 0|\rho|g, 0\rangle \end{bmatrix}, \quad (3.1.19)$$

ce qui conduit à l'équation caractéristique suivante dans le cas d'une cavité résonnante avec l'émetteur ($\omega_{cav} = \omega_X$)

$$\lambda^2 + \lambda(2i\omega_X + \frac{\kappa+\gamma}{2}) + (i\omega_X + \frac{\gamma}{2})(i\omega_X + \frac{\kappa}{2}) + g^2 = 0. \quad (3.1.20)$$

Son discriminant vaut $\Delta = (\frac{\gamma-\kappa}{2})^2 - 4g^2$ et les solutions λ_{\pm} s'écrivent

$$\lambda_{\pm} = -i\omega_X \pm \sqrt{\frac{(\kappa-\gamma)^2}{16} - g^2} - \frac{1}{4}(\kappa + \gamma). \quad (3.1.21)$$

On peut distinguer deux régimes suivant que $g < \frac{|\gamma-\kappa|}{4}$ (régime de couplage faible) ou $g > \frac{|\gamma-\kappa|}{4}$ (régime de couplage fort). Le spectre $S(\omega)$ de l'émetteur en cavité est une fonction des pôles λ_{\pm} qui s'écrit comme [117]

$$S(\omega) \propto \left| \frac{\lambda_+ - \omega_X + i\frac{\kappa}{2}}{\omega - \lambda_+} - \frac{\lambda_- - \omega_X + i\frac{\kappa}{2}}{\omega - \lambda_-} \right|^2. \quad (3.1.22)$$

Régimes de couplage fort et faible Le couplage fort est défini comme $g > \frac{|\gamma-\kappa|}{4}$. Le couplage entre la cavité et l'émetteur est plus important que les pertes du système : un photon émis par l'émetteur reste dans la cavité suffisamment longtemps pour être réabsorbé par l'émetteur. Les solutions λ_{\pm} de l'équation caractéristique sont

$$\lambda_{\pm} = \omega_X \pm \sqrt{g^2 - \frac{(\kappa-\gamma)^2}{16}} - \frac{i}{4}(\kappa + \gamma), \quad (3.1.23)$$

L'évolution temporelle des états reste donc des oscillations de Rabi mais amorties à un taux $\frac{|\kappa+\gamma|}{4}$. En injectant ces solutions dans l'expression 3.1.22, on observe spectralement le dédoublement de la résonance à ω_X en deux résonances situées en $\omega = \omega_X \pm \sqrt{g^2 - \frac{(\kappa-\gamma)^2}{16}}$, chacune de largeur $\frac{|\kappa+\gamma|}{2}$. C'est le régime de couplage cohérent, observé si $g > \frac{|\gamma+\kappa|}{4}$. Dans le cas contraire les deux raies se superposent.

Dans le régime de couplage faible, $g < \frac{|\gamma-\kappa|}{4}$, un photon émis par le système à deux niveaux fuit hors de la cavité avant d'être réabsorbé, ce qui élimine les oscillations de

Rabi. Les solutions sont

$$\lambda_{\pm} = \omega_X - \frac{i}{4}(\kappa + \gamma) \pm i\sqrt{\frac{(\kappa - \gamma)^2}{16} - g^2}. \quad (3.1.24)$$

Il n'y a ici qu'une seule résonance en ω_X mais deux taux de relaxation. Dans le cas d'une cavité à fort $\kappa \gg \gamma, g$, les taux de relaxation sont donnés par

$$\begin{cases} \gamma_+ \simeq \frac{\kappa}{2} \\ \gamma_- \simeq \frac{\gamma}{2} + \frac{2g^2}{\kappa} \end{cases}, \quad (3.1.25)$$

et le taux d'émission spontanée s'écrit alors

$$\gamma_{\text{faible}} = \gamma + \frac{4g^2}{\kappa} > \gamma. \quad (3.1.26)$$

C'est cette accélération par rapport au taux de relaxation spontanée du système en espace libre qui est nommée effet Purcell.

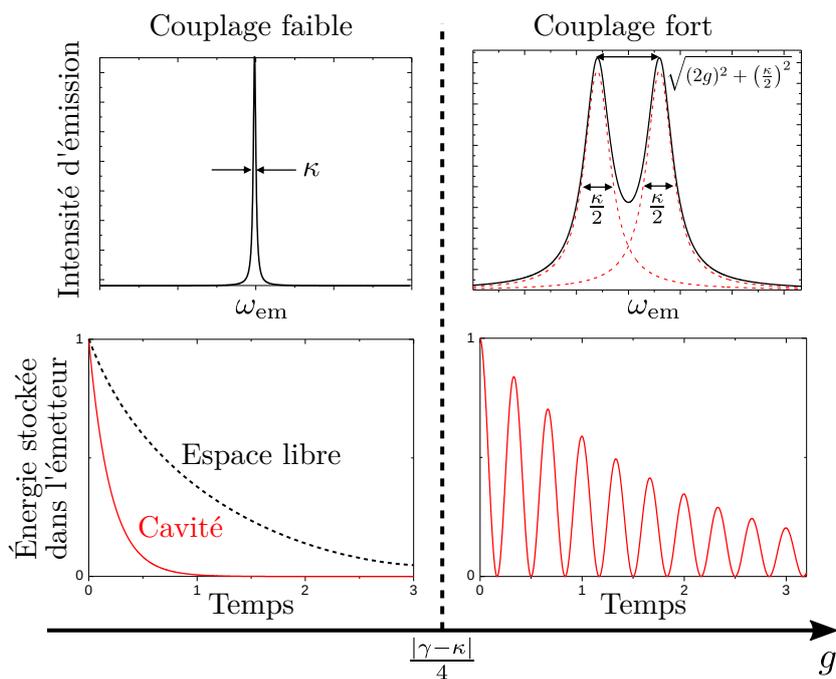


Figure 3.1.3: Comparaison des régimes de couplage fort et faible pour un atome en cavité, tel que $\kappa \gg \gamma$. Dans le cas du couplage faible (gauche) le spectre de l'émetteur consiste en une lorentzienne centrée sur la fréquence d'émission du système, de largeur égale au taux de pertes de la cavité. Le temps de vie de l'émetteur est diminué grâce au facteur de Purcell. Dans le cas du couplage fort (droite), le spectre consiste en deux lorentziennes séparées symétriquement autour de la fréquence d'émission. La dynamique l'émetteur présente des oscillations : les oscillations de Rabi.

Approche par la règle d'or de Fermi Dans cette approche, la cavité est supposée monomode et proche de la résonance avec l'émetteur et les modes de cavité sont considérés comme Lorentziens de largeur $\kappa = \omega_{cav}/Q_{cav}$. Dans ce cas la densité d'états d'un mode de cavité s'exprime comme :

$$DoS(\omega) = \frac{2}{\pi\kappa} \frac{\kappa^2}{4(\omega - \omega_{cav})^2 + \kappa^2}, \quad (3.1.27)$$

où la DoS est normalisée, telle que $\int_0^\infty DoS(\omega)d\omega = 1$. Supposons de plus l'émetteur suffisamment fin spectralement comparé aux pertes κ de la cavité. Dans ce cas la règle d'or de Fermi s'écrit :

$$\gamma_{matière \rightarrow cavité} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle e, 0 | -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} | g, 1 \rangle|^2 DoS(\omega_X), \quad (3.1.28)$$

où $-\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ représente l'hamiltonien d'interaction entre le dipôle de moment \mathbf{d} et le champ électrique local $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, du vide ou de la cavité. En notant $\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r})$ le vecteur polarisation, les éléments de matrice peuvent s'écrire

$$|\langle e, 0 | -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} | g, 1 \rangle|^2 = \frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 V} |\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r})|^2. \quad (3.1.29)$$

La règle d'or de Fermi se réécrit comme

$$\gamma_{matière \rightarrow cavité} = \frac{2Q}{\hbar\epsilon_0 V} |\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r})|^2 \frac{\kappa^2}{4\delta^2 + \kappa^2}, \quad (3.1.30)$$

avec $\delta = \omega_{cav} - \omega_X$. Le rapport entre l'émission spontanée en espace libre et en cavité donne le facteur de Purcell, F_P , et s'exprime grâce à l'équation 3.1.6 comme

$$F_P = \frac{\gamma_{matière \rightarrow cavité}}{\gamma_{FS}} = \frac{3Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V} \frac{|\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r})|^2}{\mu^2} \frac{\kappa^2}{\delta^2 + \kappa^2}, \quad (3.1.31)$$

où λ est la longueur d'onde du photon émis et n l'indice optique du matériau autour de l'émetteur. Pour que F_P soit le plus grand possible deux conditions sont à réunir :

- L'accord spectral, tel que $\delta = 0$.
- L'accord spatial, tel que $\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r}) = \mu$. C'est-à-dire que le dipôle doit être orienté parallèlement au champ \mathbf{E} et sur un maximum de champ.

Si ces deux conditions sont réunies alors l'expression du facteur de Purcell se simplifie comme

$$F_P = \frac{3Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V}, \quad (3.1.32)$$

et le taux de désexcitation radiatif du système à deux niveaux en cavité vaut alors

$$\gamma_{cav} = \gamma + \gamma_{\text{matière} \rightarrow \text{cavité}} = \gamma(1 + F_P). \quad (3.1.33)$$

Rappelons cependant que ce développement a été réalisé sous l'hypothèse que la raie de l'émetteur était fine devant la largeur de la cavité. Ce n'est pas le cas pour les émetteurs solides dont le spectre d'émission est élargi par le déphasage pur. Le facteur de Purcell doit alors prendre en compte ces nouvelles pertes, ce qui sera traité dans la section suivante.

3.1.2.2 État de l'art expérimental

Les atomes froids sont de bons systèmes quantiques qu'on sait refroidir et manipuler. Ils peuvent être préparés et étudiés sur une transition précise et dont la largeur est limitée par le temps de vie intrinsèque de la transition. Dans les expériences d'électrodynamique quantique en cavité avec ces systèmes, les cavités sont la principale source de pertes.

La première expérience d'électrodynamique quantique en cavité a été réalisée par le groupe de Serge Haroche en 1983 avec un gaz d'atomes de Rydberg [23]. Le schéma expérimental se trouve en figure 3.1.4.(a). Un flux d'atomes de Na passe au travers d'une cavité résonnante sur la transition $23S \rightarrow 22P$ des atomes de Na, à $\lambda \simeq 0.88$ mm. Comme la longueur d'onde est grande, une cavité macroscopique a pu être mise place avec un volume $V \simeq \lambda^3$. La clef de cette expérience réside dans le facteur de qualité de la cavité. Une cavité de type Fabry-Pérot avec des miroirs en niobium supraconducteurs a été choisie pour atteindre un facteur de qualité théorique de $Q \simeq 10^6$. Un facteur de Purcell $F_P = 500$ a été observé.

La première expérience dans le domaine du visible (à $\lambda = 633$ nm), a été réalisée par le groupe de Mataloni en 1987 [119] avec une micro-cavité Fabry-Pérot planaire dont les miroirs ont été revêtis d'une couche diélectrique. Le système observé est la molécule de tétraphénylnaphthacène. Seul un facteur de Purcell de 5 a été mesuré, du fait du faible facteur de qualité de la cavité $Q \simeq 15$. Il s'agit néanmoins de la première réalisation de cavité Fabry-Pérot microscopique.

Le maintien à résonance d'une cavité ouverte type Fabry-Pérot nécessite une grande stabilité mécanique et devient alors l'inconvénient majeur de ces cavités. Pour s'en affranchir, des cavités fermées ont été réalisées sous la forme de micro-sphères ou des micro-torres de silice, comme le montre la figure 3.1.4.(b). Dans ces cavités la lumière est piégée par réflexion totale interne, et les modes se propagent le long de l'équateur des structures, à $\lambda = 800$ nm [118]. Les volumes de mode atteints sont de l'ordre de $V_{eff} \simeq 100 \mu\text{m}^3$ pour des structures de diamètres 40 μm à 60 μm et avec des facteurs de qualité supérieurs

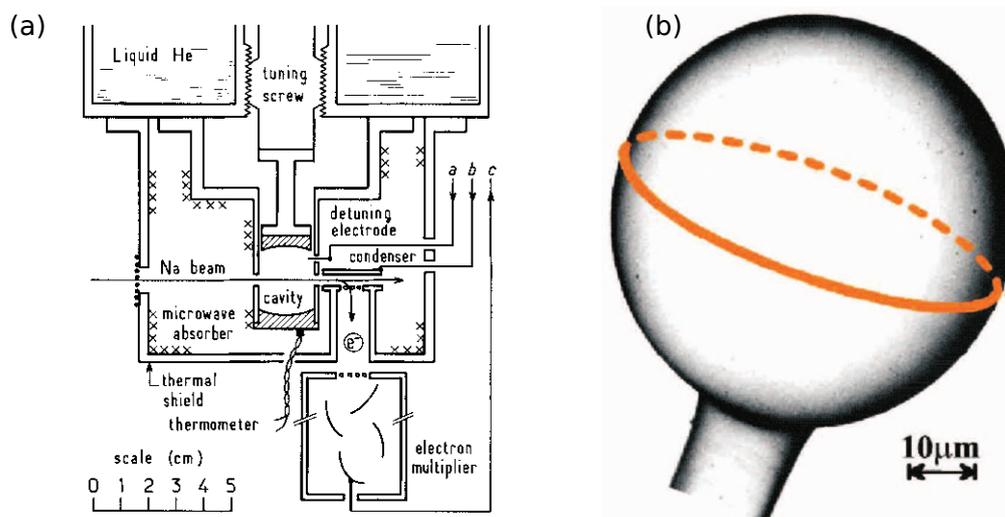


Figure 3.1.4: Exemples de cavités utilisées par les atomes froids. (a) Schéma du montage expérimental de la première démonstration de l'effet Purcell sur des atomes de Rydberg avec une cavité Fabry-Pérot [23]. (b) Image SEM d'une cavité sphérique en silice fondue [118]. En orange est représenté un équateur autour duquel se propagent les modes de galerie.

à 10^8 [120, 118, 121]. Cependant les parties accessibles de ces modes piégés par réflexions internes totales sont les ondes évanescentes [121], ce qui rend peu efficace le couplage entre l'émetteur (situé à l'extérieur la micro-sphère) et la cavité ($\sim 30\%$ d'efficacité de couplage) [118, 121], en plus de le rendre fragile.

Conjointement aux développements de ce type de cavité, les cavités Fabry-Pérot ont été sensiblement miniaturisées, notamment grâce à la fabrication de miroirs sur la pointe de fibres optiques [31]. Des dépressions concaves sont réalisés sur la fibre avant de les recouvrir de couches diélectriques de hautes réflectivités. Ce sont de telles micro-cavités qui ont été fabriquées et utilisées dans ce travail.

3.2 Atome artificiel en matière condensée

La préparation, le piégeage, le refroidissement et la manipulation d'un gaz d'atomes demandent des systèmes complexes et longs à développer, alors que des systèmes d'atomes artificiels peuvent être réalisés à l'état solide. Au sein de ces nanostructures, certains niveaux électroniques peuvent être isolés. Dans un matériau semi-conducteur, lorsqu'un

électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction, il se crée un système hydrogénoïde entre l'électron promu dans la bande de conduction et le "trou" de la bande de valence. Ce système est appelé "exciton" et peut émettre un photon lors de sa recombinaison. S'il est en plus localisé, il peut se modéliser comme un atome artificiel. En effet le confinement modifie la densité d'états du système et la rend discrète lorsque le volume du matériau est comparable à l'étalement de la fonction d'onde dans les trois directions de l'espace.

Cependant l'émetteur possède un environnement qui modifie drastiquement son comportement, au contraire d'un atome isolé. La matrice introduit un "réservoir" de chemins de désexcitation non radiatifs qui impactent sérieusement le rendement de recombinaison. Le facteur de Purcell d'un atome artificiel ne s'applique qu'aux mécanismes de désexcitation radiatif γ_R et il reste crucial d'en revoir la définition.

Les taux de désexcitation non radiative sont notés γ_R , de telle sorte qu'un atome artificiel en espace libre de taux de désexcitation γ_{FS} , voit son taux d'émission spontanée en cavité γ_{cav} être modifié par la présence de la cavité, comme pour la relation 3.1.33. γ_{cav} s'écrit alors comme l'addition de son taux de déclin en espace libre auquel s'ajoute le taux d'émission de l'émetteur dans le mode de cavité, qui est donné par $F_P\gamma_R$,

$$\begin{cases} \gamma_{FS} = \gamma_R + \gamma_{NR} \\ \gamma_{cav} = \gamma_R + \gamma_{NR} + F_P\gamma_R \end{cases}, \quad (3.2.1)$$

avec F_P le facteur de Purcell qui se définit comme

$$F_P = \frac{\gamma_{cav} - \gamma_{FS}}{\gamma_R}. \quad (3.2.2)$$

Les temps de vie observés sont donc limités par les contributions des canaux de désexcitation non radiative. De plus, les émetteurs en matière condensée souffrent également d'importants processus de décohérence qui élargissent les raies des transitions. Ainsi les largeurs de raies observées expérimentalement sont de plusieurs centaines de μeV contre quelques dizaines de μeV attendues en l'absence de déphasage pur. Ces largeurs, significativement plus grandes que celles du mode de cavité réduisent l'importance des effets d'électrodynamique quantique en cavité (CQED) comme expliqué dans la section suivante.

Dans les paragraphes suivants, la modélisation d'un émetteur solide soumis à du déphasage pur en cavité est présenté sur la base des travaux de Auffèves *et al.* [122], ce qui conduit à définir un facteur de Purcell généralisé.

3.2.1 Modélisation du déphasage pur

Le déphasage pur est modélisé sur la base du Hamiltonien de Jaynes-Cummings comme développé dans la section 3.1.2.1. Les pertes sont prises en compte par l'ajout du terme de Lindbald dans l'équation maîtresse,

$$\dot{\rho} = \underbrace{\frac{1}{i\hbar}[\mathcal{H}, \rho] + \mathcal{L}(\sqrt{\gamma}\hat{\sigma}_-) + \mathcal{L}(\sqrt{\kappa}\hat{a})}_{\text{atome dans cavité à pertes (voir 3.1.2.1)}} + \underbrace{\mathcal{L}(\sqrt{\gamma^*}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-)}_{\text{pertes par déphasage pur}}, \quad (3.2.3)$$

avec l'opérateur de Lindbald, qui s'écrit pour le déphasage pur $\mathcal{L}(\sqrt{\gamma^*}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-) = \frac{\hbar\gamma^*}{4}(\hat{\sigma}_z\rho\hat{\sigma}_z - \rho)$, où $\hat{\sigma}_z$ est la matrice de Pauli et γ^* le taux de déphasage pur. L'évolution de la valeur moyenne d'un opérateur A suit l'équation différentielle:

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{dTr(\rho A)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle [H, A] \rangle + Tr(\mathcal{L}A), \quad (3.2.4)$$

Les valeurs moyennes des observables $\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-$, $\hat{a}^\dagger\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-$ et $\hat{\sigma}_+\hat{a}$ satisfont alors l'équation :

$$\begin{aligned} \dot{O} &= MO \\ \text{avec } M &= \begin{bmatrix} -\gamma & 0 & -g & -g \\ 0 & -\kappa & g & g \\ g & -g & -\frac{\gamma_{tot}}{2} - i\delta & 0 \\ g & -g & 0 & -\frac{\gamma_{tot}}{2} + i\delta \end{bmatrix} \quad \text{et } O = \begin{bmatrix} \langle \hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- \rangle \\ \langle \hat{a}^\dagger\hat{a} \rangle \\ \langle \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- \rangle \\ \langle \hat{\sigma}_+\hat{a} \rangle \end{bmatrix}, \quad (3.2.5) \end{aligned}$$

où $\gamma_{tot} = \kappa + \gamma + \gamma^*$ et δ est le désaccord entre la cavité et l'émetteur comme spécifié précédemment. Les valeurs moyennes des observables $\langle \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_- \rangle$ et $\langle \hat{\sigma}_+\hat{a} \rangle$, qui correspondent à l'interaction lumière-matière, décroissent avec un taux $\gamma_{tot}/2$. La matrice M est diagonalisable et les valeurs propres associées à l'excitation de l'émetteur ($\langle \hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- \rangle$) et à l'excitation de la cavité ($\langle \hat{a}^\dagger\hat{a} \rangle$) peuvent être approchées par $-(\gamma + R)$ et $-(\kappa + R)$ respectivement, avec R défini comme

$$R = \frac{4g^2}{\gamma_{tot}\left(1 + \left(\frac{2\delta}{\gamma_{tot}}\right)^2\right)}. \quad (3.2.6)$$

R est interprété comme le couplage effectif entre la cavité et l'émetteur. Le système peut se schématiser comme représenté en figure 3.2.1. Le système à deux niveaux peut soit se désexciter dans le vide avec une probabilité $\frac{\gamma}{\gamma+R}$ soit émettre un photon dans la cavité avec une probabilité $\frac{R}{R+\gamma}$. De la même façon la cavité peut émettre un photon vers le vide avec une probabilité $\frac{\kappa}{\kappa+R}$ ou voir un photon être absorbé par le système à deux niveaux

avec une probabilité $\frac{R}{\kappa+R}$.

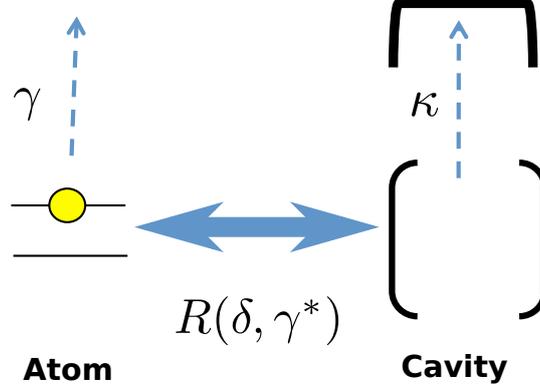


Figure 3.2.1: Schéma de l'échange d'énergie entre un système à deux niveaux avec un déphasage pur de taux γ^* et une cavité avec un taux de pertes κ . Un système à deux niveaux avec déphasage pur en cavité peut être équivalent en terme de comportement à deux boîtes avec pertes (l'atome artificiel et la cavité) échangeant des photons avec une probabilité R . [122]

3.2.2 Couplage lumière-matière d'un atome artificiel

L'émetteur se désexcite avec un taux de relaxation $\gamma + R = \gamma(1 + R/\gamma)$. Si la cavité est à résonance avec l'émetteur, le facteur de Purcell généralisé, F_P^* , s'écrit alors

$$F_P^* = \frac{R(\delta=0)}{\gamma} = \frac{4g^2}{\gamma\gamma_{tot}}. \quad (3.2.7)$$

Le facteur de Purcell d'un émetteur sans déphasage pur, $\gamma^* = 0$, s'écrit, dans le cas $\gamma \ll \kappa$, (eq.3.1.32)

$$F_P = \frac{\gamma_{matière \rightarrow cavité}}{\gamma} = \frac{4g^2}{\gamma\kappa} = \frac{4g^2}{\gamma} \frac{Q}{\omega_E} \quad (3.2.8)$$

avec $\gamma_{matière \rightarrow cavité} = \frac{4g^2}{\kappa}$ et ω_E la fréquence de travail. Par analogie, le facteur de Purcell généralisé peut alors s'écrire en fonction d'un facteur de qualité Q_{eff} , tel que

$$F_P^* = \frac{4g^2 Q_{eff}}{\gamma\omega_E}, \quad (3.2.9)$$

où Q_{eff} est défini via la probabilité R à résonance,

$$R(\delta = 0) = \frac{4g^2}{\gamma_{tot}} = \frac{4g^2 Q_{eff}}{\omega_E}. \quad (3.2.10)$$

La grandeur $\frac{1}{Q_{eff}}$ rassemble toutes les pertes du système. Ici, il faut considérer d'une

part la cavité qui possède son taux de pertes κ mais également les pertes liées au déphasage pur, γ^* , qui réduit la durée effective d'interaction de l'émetteur avec la cavité. $\frac{1}{Q_{eff}}$ s'écrit donc comme la somme de ces deux taux de pertes ramenés à la fréquence de travail ω_E ,

$$\frac{1}{Q_{eff}} = \frac{\kappa}{\omega_E} + \frac{\gamma + \gamma^*}{\omega_X} = \frac{1}{Q_{cav}} + \frac{1}{Q_{em}}, \quad (3.2.11)$$

où $Q_{ém} = \omega_X / (\gamma + \gamma^*)$ est le facteur de qualité de l'émetteur. Ainsi le facteur de Purcell généralisé s'écrit comme

$$F_P^* = \frac{3Q_{eff}(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V}, \quad (3.2.12)$$

avec V le volume de la cavité. Si on considère que l'émetteur en cavité est la seule source de photons, alors il est possible de définir une efficacité d'extraction du dispositif en n'utilisant que les pertes utiles (celles qui permettent aux photons de fuir de la cavité),

$$\beta = \kappa \int_0^{+\infty} \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle dt. \quad (3.2.13)$$

L'efficacité β peut aussi être vue comme la probabilité de sortie d'un photon en supposant un quantum d'excitation dans la matière à $t = 0$. Dans ce cas β peut s'écrire

$$\begin{aligned} \beta &= P_{ém \rightarrow cav} P_{cav \rightarrow vide} + \dots + P_{ém \rightarrow cav} (P_{cav \rightarrow ém} P_{ém \rightarrow cav})^N P_{cav \rightarrow vide} \\ &= P_{ém \rightarrow cav} P_{cav \rightarrow vide} \sum_{N=0}^{\infty} (P_{cav \rightarrow ém} P_{ém \rightarrow cav})^N \\ &= \frac{\frac{R\kappa}{R+\kappa}}{\gamma + \frac{R\kappa}{R+\kappa}}, \end{aligned} \quad (3.2.14)$$

avec $P_{ém \rightarrow cav} = \frac{R}{\gamma + R}$, $P_{cav \rightarrow vide} = \frac{\kappa}{R + \kappa}$, et $P_{cav \rightarrow ém} = \frac{R}{R + \kappa} \cdot \frac{R\kappa}{R + \kappa}$ est le taux de relaxation du système {émetteur+cavité} vers l'environnement. Si $R < \kappa$ le couplage entre la cavité et l'émetteur est faible. La cavité laisse le photon s'échapper avant qu'il n'interagissent à nouveau avec l'émetteur. C'est le régime dit des mauvaises cavités. Au contraire, si $R > \kappa$, alors le photon passe un certain temps dans la cavité avant de fuir. C'est le régime dit des "bonnes cavités" qui n'implique cependant pas nécessairement un échange d'énergie cohérent entre l'émetteur et la cavité. Un photon peut rester dans la cavité sans pour autant être réabsorbé par l'émetteur, ou alors de façon non-cohérente.

Spectre d'émission Nous nous intéressons maintenant au spectre en sortie de la cavité. En considérant le profil lorentzien de la transmission de la cavité, normalisé,

$$T_{cav}(\omega - \omega_{cav}) = \frac{\frac{2}{\pi\kappa}}{1 + \left(2\frac{\omega - \omega_{cav}}{\kappa}\right)^2}, \quad (3.2.15)$$

et le profil du spectre d'émission noté $S(\omega)$, avec $\int S(\omega)d\omega = 2\pi$, le couplage effectif R se réécrit

$$R = g^2 \tilde{S}(\omega_{cav}), \quad (3.2.16)$$

avec $\tilde{S}(\omega_{cav}) = (S * T)$, où $*$ désigne l'opérateur convolution. L'efficacité devient alors

$$\beta = \frac{g^2 \kappa \tilde{S}(\omega_{cav})}{g^2 (\kappa + \gamma) \tilde{S}(\omega_{cav}) + \gamma \kappa} \underset{g \rightarrow \infty}{\leq} \frac{\kappa}{\kappa + \gamma}. \quad (3.2.17)$$

Or le principe de Franck-Condon stipule que l'absorption et l'émission assistées par phonons n'ont pas les mêmes probabilités. L'hamiltonien de Jaynes-Cummings en présence de phonons est modifié. L'efficacité prend donc finalement en compte les profils d'absorption, S_{abs} , et d'émission de l'émetteur, S_{em} et devient

$$\beta = \frac{g^2 \kappa \tilde{S}_{em}(\omega_{cav})}{g^2 (\kappa \tilde{S}_{em}(\omega_{cav}) + \gamma \tilde{S}_{abs}(\omega_{cav})) + \gamma \kappa}. \quad (3.2.18)$$

Le facteur de Purcell et l'efficacité ont donc été généralisés à un émetteur solide. Il est proportionnel au rapport Q_{eff}/V_{eff} , qui prend en compte le facteur de qualité de l'émetteur et de la cavité. Dans la pratique, on choisit $Q_{cav} \simeq Q_{ém}$ pour permettre la collection de photons, ce qui limite le facteur de Purcell maximal atteignable. Enfin l'efficacité exprimée en tenant compte des interactions aux phonons permet de comprendre les profils d'efficacité spectral des nanotubes de carbone en cavité présentés dans ce travail.

3.2.3 État de l'art expérimental

Différents émetteurs solides dans les bandes télécoms ont déjà été discutée au chapitre 1. Cette partie se concentre sur les cavités utilisées en matière condensée pour des émetteurs différents des SWCNTs avant de se pencher sur les études de CQED déjà réalisées pour les SWCNT.

3.2.3.1 Les différentes cavités en matière condensée

Micro-piliers Les micro-piliers sont des structures pseudo 1D réalisées par couches diélectriques épitaxiées. Ils peuvent être décrits en trois parties : deux miroirs de Bragg situés au-dessus et en-dessous de l'émetteur - le plus souvent des boîtes quantiques épitaxiées - formant une cavité. Les piliers sont gravés à partir d'une cavité plane, permettant

ainsi le confinement latéral des modes. Les photons sont donc dirigés suivant l'axe du cylindre. La cavité est choisie asymétrique pour privilégier la sortie du photon vers la surface libre du pilier et non vers le substrat. Les plus petits volume de mode obtenus sont typiquement de $10(\lambda/n)^3 \simeq 0.3 \mu\text{m}^3$ [123], avec des facteurs de qualité aux alentours de $10^3 - 10^4$, limités par la rugosité des surfaces latérales [124].

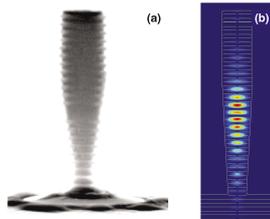


Figure 3.2.2: (a) Image SEM d'un micro-pilier de diamètre $0.6 \mu\text{m}$ à son sommet. (b) Calcul numérique de l'amplitude du mode fondamental du champ électrique au sein de la structure. [125]

Une des principales difficultés de ce type de cavité est l'accord spectral et spatial des boîtes quantiques avec le mode de la cavité. La position des boîtes quantiques dans un micro-pilier était aléatoire jusqu'en 2008 où une méthode de gravure in-situ a été réalisée [24], résolvant le problème d'accord spatial. En 2013, Nowak *et al.* ont contacté électriquement les micro-piliers et en utilisant l'effet Stark, ils ont montré qu'il était possible d'accorder spectralement l'émission de la boîte quantique [124], mais seulement sur quelques nanomètres.

La première observation d'une accélération par le facteur de Purcell avec une telle micro-cavité a été réalisée en 1998 sur un ensemble de boîtes quantiques [126] et le couplage fort pour une boîte quantique a été atteint en 2004 [123]. Des expériences d'optique quantique ont montré que ces micro-piliers étaient de bonnes sources de photons uniques indiscernables ou intriqués pour des longueurs d'onde entre 800 nm et 1000 nm [127].

Micro-disques Les micro-disques sont des cavités présentant des modes de galerie comme le cas des sphères de silice. Une (ou des) boîte quantique y sont incorporés lors de la fabrication, et la lumière est conservée au niveau l'équateur du disque par réflexion interne totale à l'interface disque/air. Les volumes de mode atteints sont de l'ordre de quelques $(\lambda/n)^3$ et les facteurs de qualité de l'ordre de 10^4 . Le facteur de Purcell maximal observé est de 155 [128]. Le couplage fort a été atteint en 2005 avec ce type de cavité [129].

L'inconvénient de ce type de cavité est le couplage du mode de galerie avec l'extérieur. Il peut s'agir soit du couplage entre le mode de galerie avec un émetteur externe, soit du

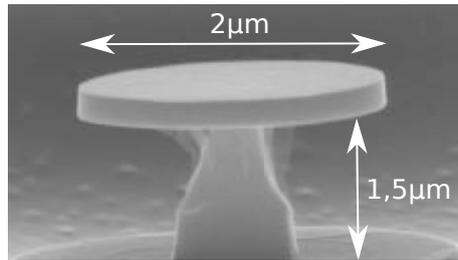


Figure 3.2.3: Image SEM d'un micro-disque de AlGaAs de 2µm de diamètre sur un pied de 1,5µm. [129]

couplage entre le mode de galerie et celui de collection.

Cristaux photoniques Un autre type de cavité 2D sont les cristaux photoniques. Ils consistent généralement en un arrangement périodique de trous sur une membrane de semi-conducteur. L'agencement de trous peut confiner le champ en une singularité de la structure 2D. Plus la singularité est petite devant le réseau, plus le volume du mode confiné est petit. Le réseau est généralement optimisé numériquement pour atteindre des volumes de mode limités par la diffraction, c'est-à-dire de l'ordre de $(\lambda/n)^3$. Un volume de mode de $\sim 0.8(\lambda/n)^3$ et un facteur de qualité de 45000 ont été atteints sur la même cavité de cristaux photoniques [130]. Ces cavités sont les cavités diélectriques qui permettent d'atteindre les plus faibles volumes de mode tout en conservant des facteurs de qualité de l'ordre de 10^4 . Le couplage fort a été atteint en 2004 avec une boîte quantique de InAs [131].

Bien que de telles cavités soient relativement faciles à réaliser puisqu'elle ne demandent que d'être gravées et qu'elle peuvent être utilisées pour des émetteurs internes ou externes, elles restent très peu accordables spectralement une fois réalisées. Coupler un émetteur à ce genre de cavité relève donc d'un procédé stochastique d'autant plus difficile que le volume de mode (donc la singularité) est petit.

Cavités plasmoniques Pour réduire encore le volume de mode une solution peut être de coupler le mode électromagnétique aux charges libres en surface d'un métal. L'onde formée à l'interface entre un métal et un diélectrique est une onde propagative d'électrons oscillants de façon cohérente, aussi appelée "plasmons de surface". Ces cavités sont appelées cavités plasmoniques. Elles permettent d'accéder à de très faibles volumes de mode ($V_{eff} \simeq 0.0003\lambda^3$) mais ont des facteurs de qualité peu élevés ($Q_{cav} \simeq 16$) en raison des pertes dans le métal par effet Joule [132].

Cependant deux problèmes se apparaissent.

D'une part la présence du métal engendre des pertes supplémentaires, réduisant ainsi le temps de vie de l'émetteur hors de l'effet de cavité. Le facteur de Purcell peut alors être grand sans pour autant que le flux de photons ne soit très augmenté. En 2011, Ratchford *et al.* ont couplé un nanocrystal de type cœur/coquille de CdSe/ZnS avec deux nanoparticules d'or, résultant en un facteur de Purcell de 145 mais un flux de photons augmenté d'un facteur 8 seulement [133]. L'ajout d'une fine couche d'un diélectrique (comme du polymère ou un oxyde par exemple) entre l'émetteur et le métal réduit la pénétration du champ dans le métal et diminue ainsi drastiquement les pertes ohmiques [134]. C'est ce qu'on observé Russel *et al.* en 2012 en plaçant une couche de saphir d'épaisseur variable, entre un des miroirs de la cavité et leur émetteur, une molécule fluorescente. Une augmentation d'intensité d'un facteur 1000 a ainsi pu être observé. En 2015 Hoang *et al.* ont utilisé cette même technique en enrobant les deux miroirs formant la cavité dans du polymère (figure 3.2.4) et sont arrivés à obtenir une amplification de l'émission en cavité d'un facteur 1900.

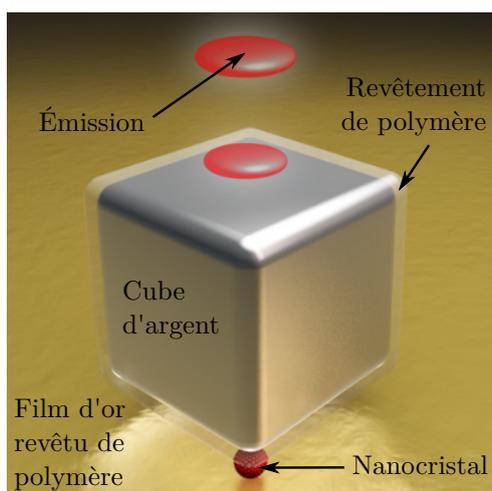


Figure 3.2.4: Représentation d'une cavité plasmonique entourant un nanocrystal cœur / coquille CdSe/ZnS. [28]

D'autre part le couplage spatial de l'émetteur avec le mode de cavité est difficile. Soit la cavité est constituée de deux nanoparticules d'or rapprochées de l'émetteur par AFM, soit la demi-cavité supérieure est créée après dépôt des échantillons et son positionnement est donc aléatoire. Dans les deux cas, pour bénéficier du maximum de couplage, il faut pouvoir situer l'émetteur dans le maximum du champ électrique, ce qui requiert des précisions de l'ordre du nanomètre. Dans le deuxième cas une comparaison du même émetteur en espace libre et en cavité est quasiment impossible. Une étude statistique poussée sur les échantillons avant et après mise en cavité est alors nécessaire pour avoir

une idée de l'effet de cavité.

Cavités ouvertes Les cavités ouvertes sont des cavités dont les miroirs ne sont pas solidaires. Les miroirs sont généralement placés sur des nano-positionneurs qui autorisent un déplacement 3D, et permettent ainsi l'accord spatial et spectral de la cavité et de l'émetteur. Il s'agit de cavités Fabry-Pérot, présentant un miroir plan infini sur lequel est déposé l'émetteur et un micro-miroir concave mobile. Ces cavités ont des facteurs de qualité de 10^4 typiquement pour des volumes de mode aussi faibles que quelques λ^3 . En 2013 des centres NV ont été couplés avec une cavité de ce type, comme représenté sur la figure 3.2.5 [135] et en 2014 un facteur de Purcell de 2 a été observé [136], à température ambiante.

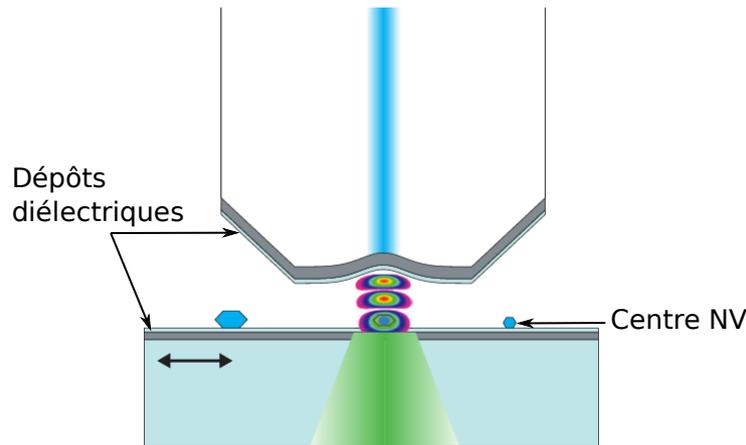


Figure 3.2.5: Illustration d'une cavité ouverte avec pour émetteurs des centres NV. La cavité ouverte consiste en un miroir plan et une fibre optique où une dépression concave a été réalisée. Les miroirs ont été réalisés par dépôts de couches diélectriques. Le miroir plan est placé sur des nano-positionneurs pour déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace. [135].

Plus récemment, les micro-cavités de type Fabry-Pérot ont été utilisées sur des hétérostructures de Van der Waals comme WSe_2 [137]. Flatten *et al.* ont obtenu un facteur de Purcell de 8 avec une cavité ouverte composée de miroirs de Bragg diélectriques.

Conclusion En matière condensée, nous pouvons donc distinguer deux types de cavités, les cavités diélectriques et les cavités métalliques. Les facteurs de qualité des cavités diélectriques sont typiquement de $10^3 - 10^4$ contre une dizaine pour les cavités métalliques. Les volumes de mode accessibles vont de quelques λ^3 pour les cavités ouvertes et les micro-disques à des volumes effectifs de $10^{-4}\lambda^3$ pour les cavités plasmoniques. Le rapport $\frac{Q_{cav}}{V_{eff}}$

s'étend donc sur une plage entre 10^3 et 10^5 . Le facteur de qualité intervenant dans le facteur de Purcell est cependant un facteur de qualité effectif qui doit prendre en compte celui de l'émetteur. Si le rapport $\frac{Q_{cav}}{V_{eff}}$ permet de comparer les cavités entre elles, il ne permet pas de rendre compte de la qualité du couplage lumière-matière.

Pour un couplage lumière-matière efficace, deux obstacles majeurs sont à surmonter : les accord spectral et spatial. Pour les cavités décrites ici, l'accord spatial est globalement aléatoire, exception faite pour les micro-piliers, dont la fabrication se fait in-situ et pour les cavités ouvertes. Certaines astuces existent cependant comme l'utilisation d'un AFM pour déplacer des nanoparticules d'or dans le cas des cavités plasmoniques ou pour déplacer l'émetteur pour le cas des cavités photonique par exemple. L'accord spectral représente la difficulté principale de la plupart des cavités, sauf les cavités ouvertes et plasmoniques. Des ajustements soit sur l'émetteur soit sur la cavité peuvent être réalisés par voie thermique, magnétique, électrique ou mécanique, mais sur quelques nanomètres tout au plus. Les cavités plasmoniques ne souffrent pas de cette difficulté car de résonance intrinsèquement large (plusieurs centaines de nanomètres).

Dans ce travail, les cavités fibrées ouvertes comme présentées en figure 3.2.5 sont utilisées pour tirer profit de leur souplesse et s'adapter ainsi à l'émetteur. Cette géométrie rend cependant la cavité sensible aux vibrations externes. C'est un réel problème que nous détaillerons plus en détail au chapitre 4.

3.2.3.2 Nanotubes de carbone en cavité

Ce paragraphe met l'accent sur les études déjà réalisées en cavité sur des ensemble de SWCNTs et sur objet unique. Comme déjà mentionné dans le chapitre 1, les SWCNTs étudiés sont soit déposés sur une surface par spin-coating, soit ils sont synthétisés au-dessus d'une tranchée. Dans les deux cas, la dispersion des SWCNTs sur la surface est aléatoire. De plus, la croissance des SWCNTs au-dessus d'une tranchée n'est pas sélective en énergie d'émission avec une dispersion sur plusieurs centaines de meV. L'accord spectral d'une cavité sera alors d'autant plus difficile. Les SWCNTs déposés par spin-coating présentent également des spectres qui varient en fonction de l'environnement du piège excitonique sur plusieurs dizaines de meV. A l'échelle de l'ensemble, ces aspects ne sont pas spécifiquement un problème puisque parmi le tapis de SWCNTs, seuls certains seront couplés à la cavité. Cependant à l'échelle de l'objet unique, une cavité versatile sera à privilégier pour pouvoir s'adapter aux différents échantillons.

Dans ce paragraphe des études sur des films de SWCNTs en cavité sont présentées. L'intérêt premier des études sur ensemble est d'augmenter le couplage lumière-matière

qui est proportionnel à la racine carrée du nombre d'émetteurs. Puis des études de SWCNTs individuels en cavité seront présentés. Ces études permettent l'exploration d'effets quantiques plus avancés.

Ensemble de nanotubes La première expérience de film de SWCNTs semi-conducteurs en cavité optique a été réalisée en 2010 [138]. La cavité réalisée était une cavité Fabry-Pérot planaire composée de deux miroirs de Bragg, de facteur de qualité 160. Les nanotubes étudiés étaient de chiralité (8,7), émettant entre 1290 nm et 1330 nm (bande O des télécoms). L'émission du film a été enregistrée en demi-cavité et comparée au signal émis en cavité complète (figure 3.2.6). Le film en cavité complète émet 30 fois plus de signal qu'en demi-cavité, et dans un cône de 6°. Deux ans plus tard cette même équipe démontre la possibilité de coupler le film de nanotubes à un guide d'onde, confirmant l'intérêt des nanotubes pour des développements optoélectroniques [139].

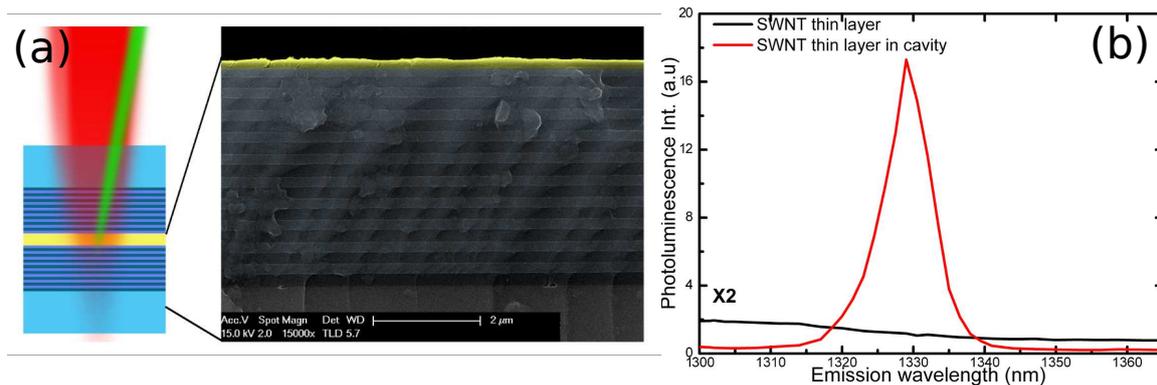


Figure 3.2.6: (a) Illustration du film de nanotubes (jaune) en cavité diélectrique (bleu) et image du miroir de Bragg pris au microscope électronique à balayage. (b) Comparaison des spectres de photoluminescence du film seul (noir) et en cavité (rouge) [138].

En 2017, un film de nanotubes (8,7) a été couplé avec un cristal photonique pour tendre vers une source télécoms sur puce [140]. Le rapport $\frac{Q_{cav}}{V_{cav}} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3$ présent dans le facteur de Purcell est supérieur à 10^5 pour cette cavité. Le film de SWCNTs induit cependant des pertes importantes ce qui réduit le facteur de qualité. La largeur d'émission est réduite jusqu'à 0.35 nm (Figure 3.2.7). Il est à souligner qu'aucun accord spectral ou spatial n'est nécessaire avec les films de nanotubes, puisque les nanotubes sont partout sur le substrat et que statistiquement quelques uns des émetteurs sont spectralement accordés à la cavité. Ceci est vrai si la densité de nanotubes est suffisamment élevée.

La même année, Zhou *et al.* ont réussi créer une cavité Fabry-Pérot planaire monolithique autour d'un film de SWCNT (8,3) dans du PMMA. La couche de PMMA crée possède un gradient d'épaisseur qui permet de faire varier la longueur de cavité et se

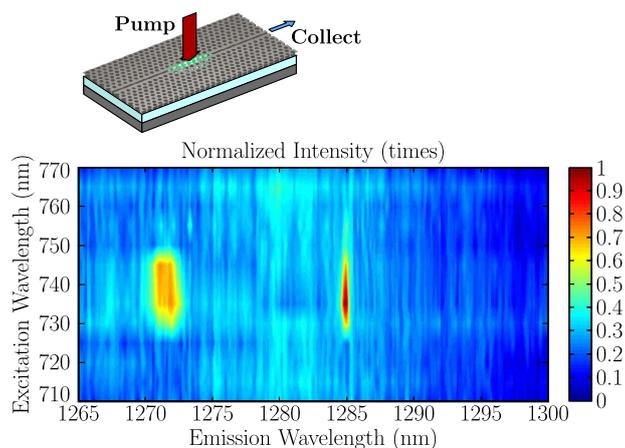


Figure 3.2.7: **Haut** : Schéma de la cavité photonique fait de "trous" (gris) par-dessus le film de nanotubes (bleu). La cavité a été conçue pour être résonnante à 1285 nm. **Bas** : Carte d'excitation de la photoluminescence. Pour une excitation à 740 nm, une résonance marquée à 1285 nm est observée et correspond aux nanotubes couplés à la cavité. La résonance à 1271 nm correspond à un mode secondaire de la cavité. [140]

déplaçant dans le plan de l'échantillon. Ils ont ainsi pu montrer l'amélioration du flux de photoluminescence d'un facteur 60. Ils ont également mesuré l'angle de directivité de l'émission, d'environ 3° [141].

En 2016 l'équipe de Jana Zaumseil à Heidelberg a réussi à atteindre le couplage fort sur un film de SWCNT (6,5) dans une cavité Fabry-Pérot, composée de miroirs métalliques (Figure 3.2.8). En faisant varier l'épaisseur de la couche diélectrique, comme représenté en figure 3.2.8, un tel système peut émettre de 1060 nm à 1530 nm. En remplaçant l'argent et l'or par l'aluminium et l'oxyde d'étain, la même équipe a réalisé une diode électroluminescente organique émettant à 1200 nm [143]. Ces travaux sont sur la voie de la création d'un laser dans le proche infrarouge doté d'un film de nanotubes de carbone comme milieu amplificateur.

Nanotubes uniques en cavité L'étude d'objets uniques en cavité permet de sonder des effets quantiques, ce que ne permet pas les études sur ensembles. En effet, si les études sur ensembles ont l'avantage d'augmenter le couplage à la lumière par le nombre d'émetteurs y contribuant, elles ne sondent que des propriétés collectives. Pouvoir comprendre les interactions lumière-matière à l'échelle de l'objet unique permet d'en déduire les comportements collectifs et d'observer des interactions quantiques plus fines. Par exemple toutes les propriétés d'optique quantique utiles pour l'information quantique (télécommunications, cryptographie, encodage ...) nécessitent des atomes artificiels individuels.

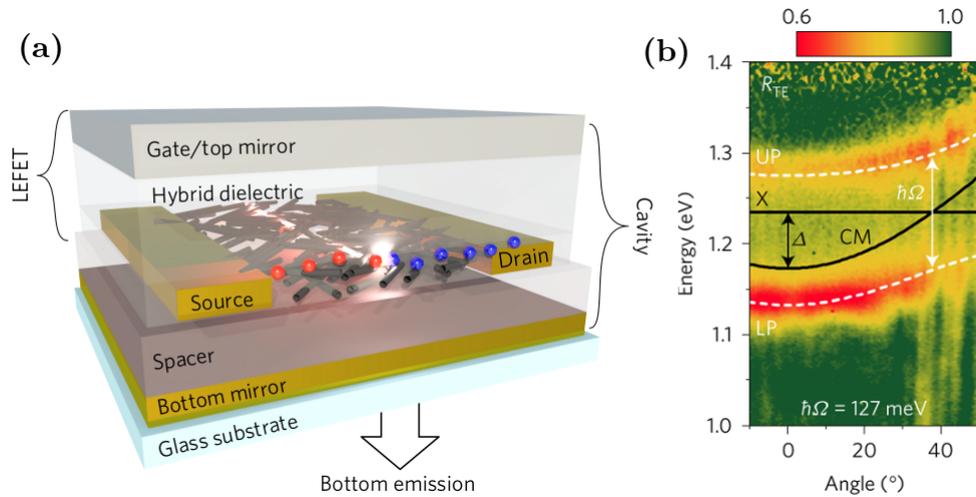


Figure 3.2.8: (a) Schéma d'un ensemble de nanotubes de carbone semi-conducteurs dans une cavité métallique, combiné à un transistor à effet de champ. La grille d'argent fait aussi office de miroir pour la cavité. (b) Dédoubllement de la résonance de l'exciton (ligne noire notée X) dû au couplage fort, d'énergie $\hbar\Omega = 2\hbar g$. La ligne CM correspond à la dispersion du mode de cavité. Les modes créés sont des polaritons notés (LP et UP), ils sont la signature du couplage fort. [142].

Cependant, accorder une cavité sur un nano-émetteur unique représente une difficulté beaucoup plus grande en comparaison des films de nanotubes qui ne nécessitent pas d'accord spatial et un accord spectral moins critique. C'est en 2008 que la première expérience d'électroluminescence d'un nanotube unique couplé à une micro-cavité a été réalisée, figure 3.2.9 [144]. Le dispositif se présente comme un transistor à effet de champ, figure 3.2.9.(a). Une solution de SWCNTs est déposée sur le substrat sur lequel la demi-cavité a déjà été réalisée. Puis la cavité est terminée autour de cet émetteur. Dans ce travail le nanotube était suffisamment spectralement large ($\sim 50\text{nm}$) pour que l'accord spectral ne soit pas un problème. Une amélioration du signal reçu d'un facteur 4 a été observé dans ces conditions.

Les nanotubes étant des objets sensibles à leur environnement, la fabrication d'une cavité monolithique modifie leurs propriétés optiques et peut les altérer. Au contraire, fabriquer les nanotubes directement sur une cavité par croissance paraît difficile car l'accord spectral ne sera pas respecté, sauf évènement rare. C'est cependant ce qu'a réussi à faire une équipe en 2013 en faisant croître des nanotubes couplés à des micro-disques avec une efficacité de 10% [145]. Les émetteurs se couplent aux modes de galeries (de facteur de qualité 3000) via les ondes évanescentes qui sont peu efficaces. Leur photoluminescence n'en est donc que peu affectée, comme le montre la comparaison des spectres de la figure

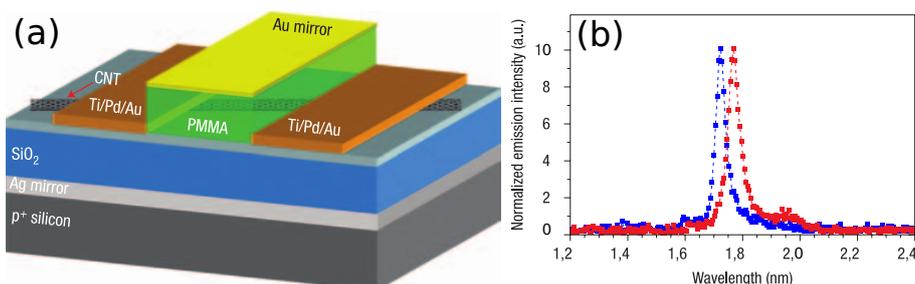


Figure 3.2.9: Illustration d'une cavité micro-cavité combinée à un transistor à effet de champ avec un nanotube de carbone unique pour émetteur (a). Le miroir d'or supérieur joue à la fois le rôle de grille et de miroir de cavité. Les dépôts de Ti/Pd/Au sont les électrodes pour exciter le nanotube électriquement. Les photons émis sont collectés via le miroir d'or. (b) exemple de spectres obtenus par électroluminescence [144]

3.2.10.(c,d) .

La même équipe a réussi à faire croître des nanotubes directement sur une cavité photonique (figure 3.2.11.(a,b)). 85% de la lumière émise se couplait avec les modes de cavité bien que l'accord spatial n'était pas contrôlé entièrement [146]. L'accord spectral pouvait être réalisé en chauffant l'émetteur avec un laser [147]. Ce chauffage décale la photoluminescence du nanotube vers les hautes énergies grâce à la désorption des molécules piégées à sa surface. Les auteurs ont estimé un facteur de Purcell de 100 mais l'absence de mesures de temps de vie et de comparaison de flux de photons en espace libre et en cavité manquent pour le confirmer.

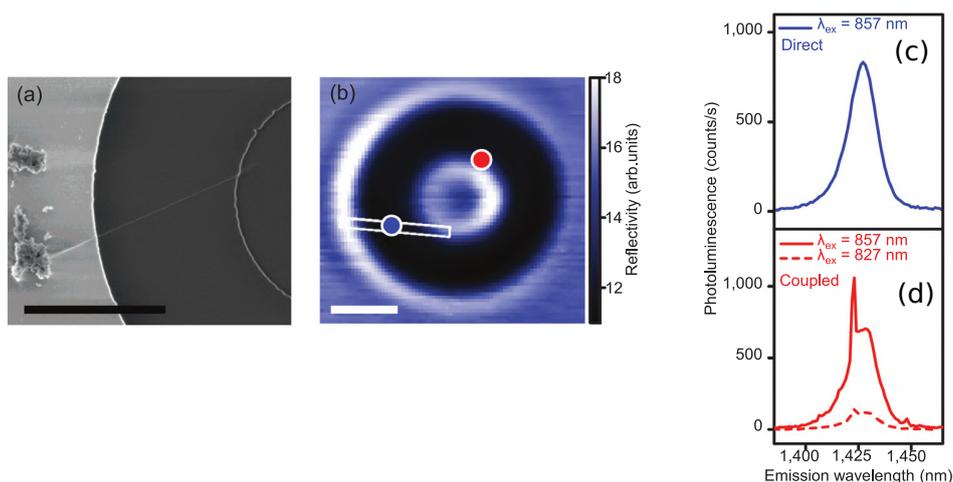


Figure 3.2.10: (a) Image SEM d'un nanotube de carbone synthétisé en suspension entre un pilier et un micro-disque. (b) Image en réflexion du dispositif. La barre aux contours blancs représente le nanotube et les points bleus et rouges les lieux où ont été pris les spectres de photoluminescence (c) et (d). [145]

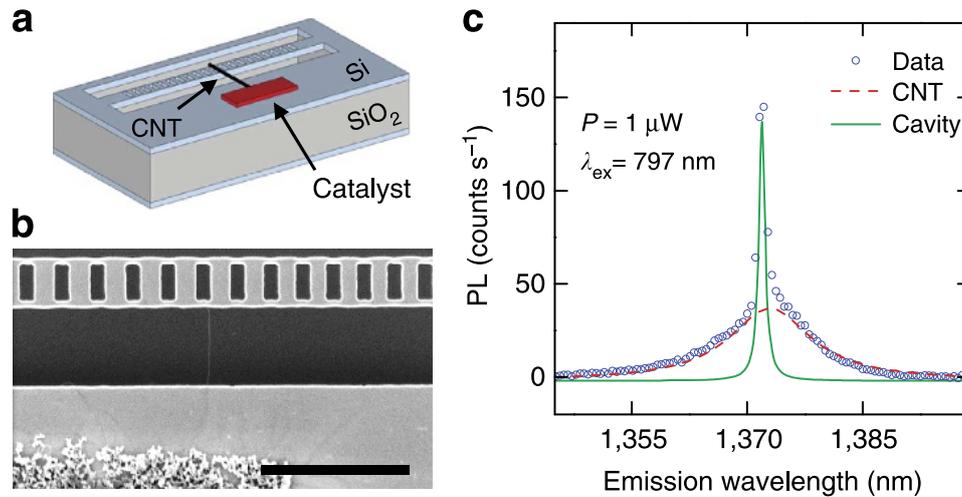


Figure 3.2.11: Expérience de Miura [146]. (a) Schéma du dispositif réalisé sur silicium. La cavité photonique est réalisée au milieu de la tranchée. Le précurseur déposé sur la silice permet la croissance de nanotubes jusqu'à la cavité. (b) Image SEM du dispositif. L'échelle est de $2\mu\text{m}$. (c) Spectre de photoluminescence d'un nanotube suspendu sur une cavité photonique (ronds bleus) et modélisations du signal par deux lorentziennes pour la cavité (vert) et pour le nanotube (rouge).

Les émetteurs spectralement fins possèdent des facteurs de qualité plus élevés et permettent donc d'atteindre de meilleurs facteurs de Purcell. Pour obtenir des émetteurs spectralement fins, les méthodes de synthèse par évaporation laser, CoMoCAT ou décharge d'arc sont privilégiées au détriment des synthèses CVD, pour lesquelles créer des SWCNTs spectralement fins est mal maîtrisé. Ces méthodes de synthèse nécessitent alors une dispersion en solution, dont le dépôt sur une surface est mal maîtrisé. Cependant, il est possible de tirer profit de la polarisabilité des SWCNTs pour orienter le nanotube sous l'effet d'un champ électrique, c'est la diélectrophorèse, qui permet un certain contrôle sur l'accord spatial [148]. Des nanotubes ont ainsi pu être déposés sur des électrodes sur un guide d'onde comme montré en figure 3.2.12.(b) [149, 150]. En 2016, Pyatkov *et al.* ont réussi à coupler un nanotube avec une cavité photonique faite de Si_3N_4 gravée et suspendue (figure 3.2.12(a-c)). Le facteur de qualité était de l'ordre de 700. Les nanotubes sont excités électriquement par les électrodes (en jaune sur la figure [150].(a)). L'émission du nanotube par excitation électrique (l'électroluminescence) est observée en figure [150].(c) et le spectre obtenu est représenté en figure [150].(e). Pour comparer le spectre obtenu et en déduire un facteur de Purcell, des simulations ont été réalisées, pour un nanotube émettant au-dessus de la cavité ou sur le bord, dont les résultats sont présentés en figure [150].(d). Un facteur de Purcell de 5 a été mesuré, sous excitation électrique.

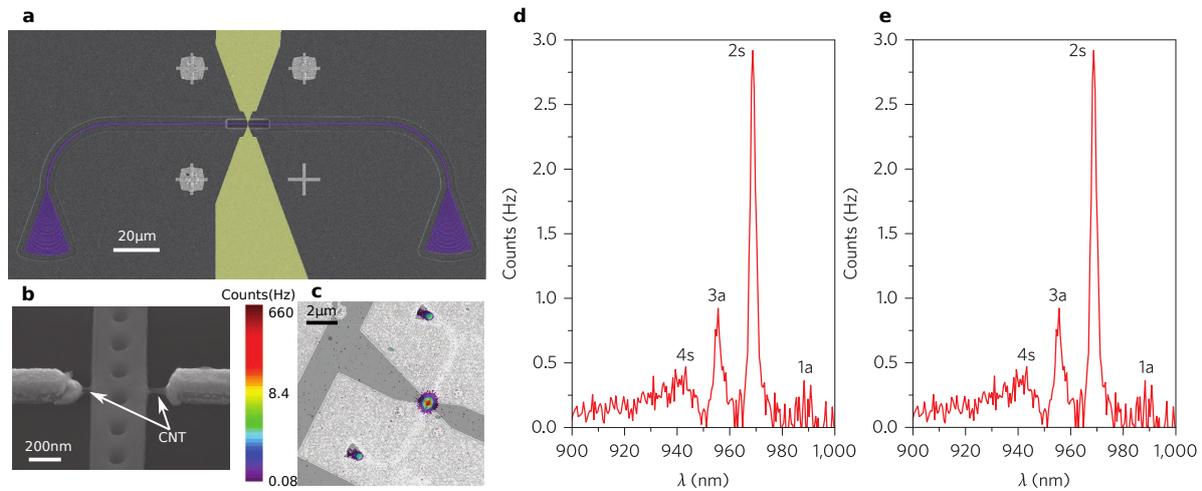


Figure 3.2.12: (a) Image SEM du dispositif colorisé par l’auteur pour plus de visibilité. En jaune les électrodes en Au/Cr sur lesquelles est déposé le nanotube, en bleu le guide d’onde photonique gravé sur une couche de Si_3N_4 . (b) Image SEM agrandie sur le nanotube suspendu entre les électrodes, au-dessus de la cavité photonique. (c) Image CCD de l’émission d’un tube en électroluminescence, en échelle de couleur. L’échantillon a été grisé comme référence. (d) Simulation des spectres d’électroluminescence attendus pour un émetteur sur la cavité photonique et un émetteur sur le bord, avec le schéma correspondant dans l’insert. Lorsque l’émetteur est bien en cavité les résonances notées 3 s et 5 s sont exacerbées par rapport à la 1 s. (e) Spectre d’électroluminescence enregistré : la résonance 3 s est de même intensité que la résonance 1 s, le nanotube observé est donc en cavité. [150]

Sans utiliser de dépôt contrôlé de nanotubes, Ishii *et al.* ont réussi à coupler un nanotube greffé avec un groupement aryle à une cavité photonique en 2018. La solution utilisée contenait des nanotubes (6,5) greffés et était suffisamment diluée pour permettre l’étude de nanotubes individuels. La cavité consiste en un réseau de trous gravés sur du SiO_2 comme montré sur la figure 3.2.13.(a,b). Le champ n’est maximal qu’au niveau de la singularité du réseau. La comparaison des nanotubes en cavité et non couplés est alors aisée, et une amélioration de l’intensité collectée par un facteur 50 a été observée (figure 3.2.13.(c)) [151].

En 2017, Luo *et al.* ont réussi à coupler un nanotube individuel avec une nano-cavité plasmonique [29]. La cavité est représentée en figure 3.2.14 et possède une forme de noeud papillon destinée à confiner le champ électrique au niveau des pointes, figure 3.2.14.(b). Le cas idéal d’un nanotube déposé sur ce type de cavité est représenté en figure 3.2.14.(a). Ici aussi le dépôt s’est fait de façon aléatoire permettant l’observation de nanotubes couplés et non couplés sur le même échantillon. Une comparaison en cavité et hors et cavité est

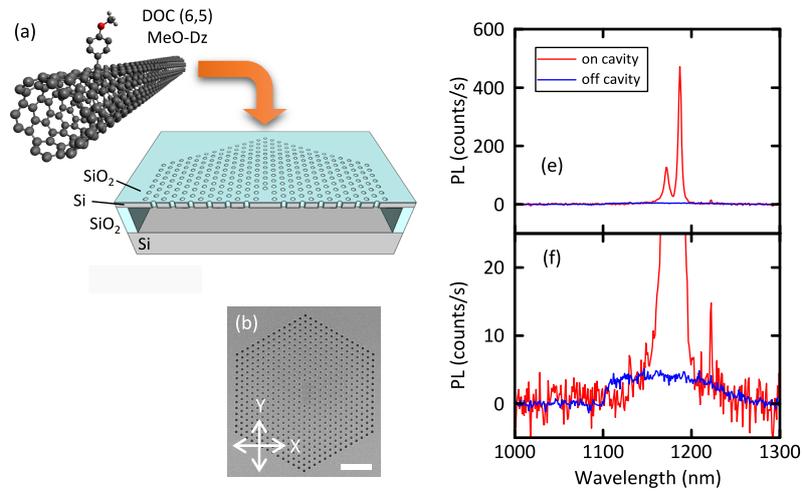


Figure 3.2.13: (a) Illustration en coupe de la cavité photonique. (b) Image SEM de la cavité photonique vue du dessus. (c) Comparaison des spectres de tubes en cavité (rouge) et en espace libre (bleu). Spectres du bas : agrandissement pour observer les spectres hors cavité. [151]

donc possible à condition qu'elle soit statistique. Avec ce type de cavité un facteur de Purcell de 180 est atteint (moyenne à 57) et le rendement a été augmenté jusqu'à une valeur maximale de 67% (47% en moyenne).

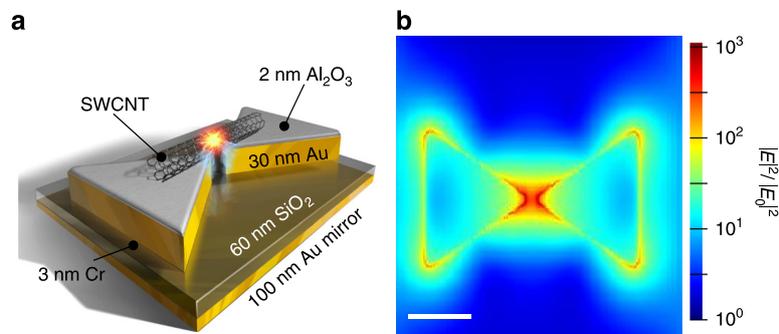


Figure 3.2.14: (a) Schéma du dispositif idéal : un nanotube de carbone est suspendu entre les deux parties de la cavité. Une couche de 2nm de saphir est utilisée pour réduire les pertes ohmiques. (b) Simulation du module de champ électrique sur cette structure particulière. Le champ est confiné au niveau des pointes. La barre blanche ajoutée représente 100nm. [29]

La même équipe a réalisé le couplage de nanotubes greffés avec un groupement aryle dans des cavités plasmoniques cubiques déposés sur le dépôt de tubes comme Hoang *et al.* l'avaient fait avec les nanocristaux de CdSe/ZnS, (figure 3.2.15.(b)). Une telle cavité permet encore de réduire le volume de mode en comparaison de celle précédemment présentée. En effet, l'écart entre les deux miroirs était de 10 nm dans le cas de la cavité

noeud-papillon et était limitée par la précision de nano-fabrication, alors que l'écart entre les deux miroirs est de 2 à 5 nm pour les cavités cubiques. L'or est également protégé par une couche diélectrique pour le miroir du bas pour limiter les pertes ohmiques. L'étude des nanotubes hors cavité se fait avant la création du réseau cubique et est comparée à l'étude des nanotubes en cavité (figure 3.2.15.(c)). L'étude a été menée à température ambiante et à 4K. Un facteur de Purcell de 300 a été mesuré à température ambiante avec une amélioration du flux d'un facteur 10 environ. A 4K, un facteur de Purcell jusqu'à 415 dans le meilleur des cas a été évalué (moyenne 30) pour une amélioration de flux jusqu'à 133 (moyenne 14) (figure 3.2.15.(d,e)).

Les nanotubes sont des émetteurs sensibles à leur environnement, ce qui rend leur émission très disparate de l'un à l'autre même au sein d'une même chiralité. Les figures 3.2.15.(d,e) soulignent bien la nécessité de l'analyse statistique pour quantifier les effets photoniques. Cependant l'absence de mesures sur le même émetteur reste une limitation dans l'étude fondamentale d'un émetteur unique en cavité.

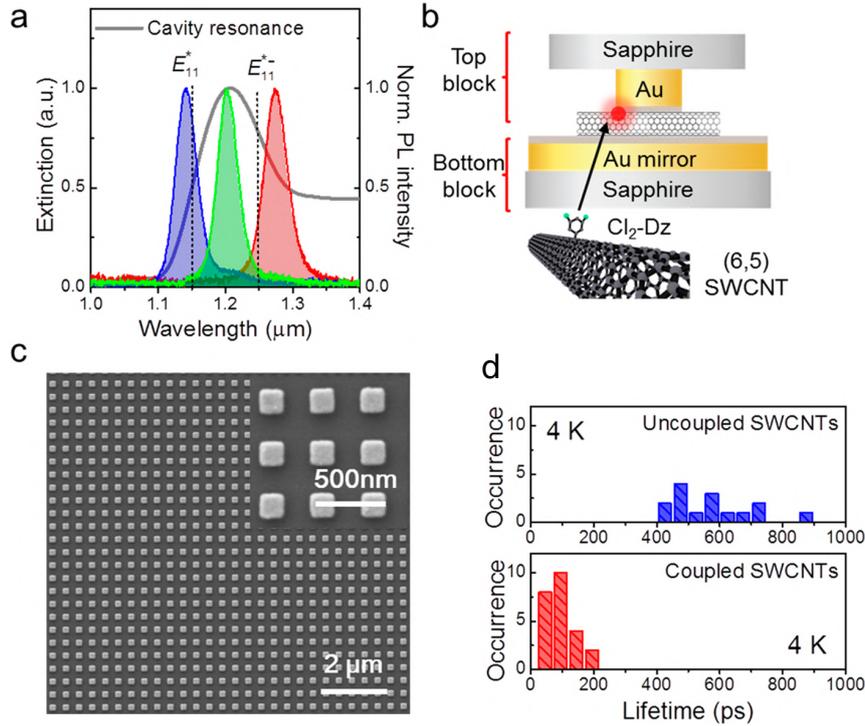


Figure 3.2.15: (a) Illustration de la transmission de la cavité plasmonique (gris) recouvrant l'émission de tubes dopés. En rouge, bleu et vert trois spectres de tubes observés à température ambiante. (b) Schéma de la cavité utilisée et du nanotube fonctionnalisé avec un groupement aryle. La partie supérieure de la cavité est ajoutée après étude de l'échantillon sans. (c) Image SEM de l'échantillon réalisé. Les blocs d'or sont séparés de 500nm pour permettre le couplage d'un nanotube avec la cavité de façon quasi-déterministe. (d) Étude statistique des temps de vie des tubes couplés ou non, sous excitation impulsionnelle à température cryogénique. [152]

Une micro-cavité ouverte, quant à elle, peut dépasser cette limitation et permettre une étude d'un même émetteur en espace libre et en cavité. La possibilité de changer le volume de mode permet d'accéder à un contrôle du couplage lumière matière et donc à une compréhension plus précise des effets de cavité sur un émetteur unique. Elle permet en outre un contrôle très fin de l'accord spectral, y compris sur les émetteurs fins à basse température. C'est cette approche qui a été choisie dans notre groupe, et qui a permis de réaliser une source de photons uniques à 885 nm et accordable sur 4 THz, avec un facteur de Purcell jusqu'à 30 maximum [32, 153]. Sur la figure 3.2.16(b,c) sont représentés les spectres en cavité et en espace libre du même émetteur respectivement. La figure 3.2.16.(d) montre des mesures d'intensité obtenus en fonction de l'inverse du volume de mode atteint. Plus le volume de mode est petit, plus l'intensité émise est grande et donc le couplage lumière-matière est important. Le volume de mode minimal

atteint avec la première cavité était alors de $20\lambda^3$ avec un facteur de qualité maximal de 36000. En 2017, le volume de mode de la cavité a été réduit jusqu'à $2\lambda^3$, atteignant ainsi un facteur de Purcell de 60 [153].

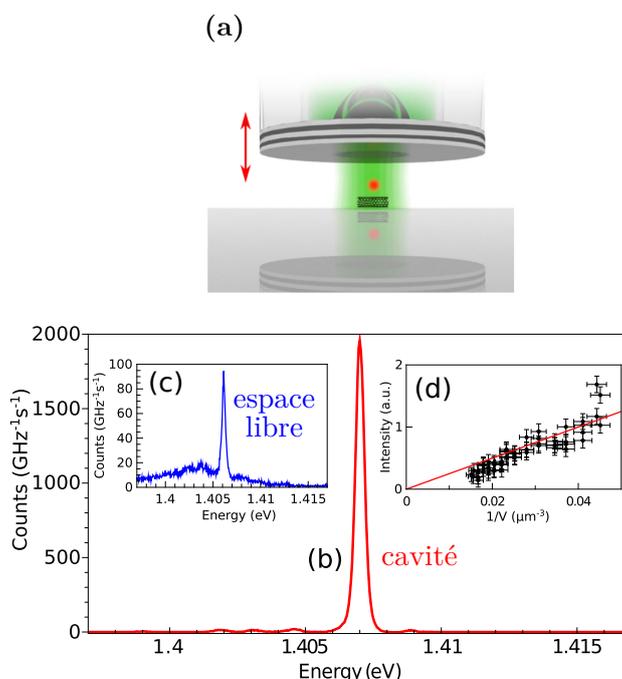


Figure 3.2.16: (a) Illustration de la micro-cavité ouverte réalisée sur une fibre optique. La flèche rouge indique le déplacement possible de la fibre pour faire varier le volume de mode et la fréquence de résonance. (b) Efficacité β lorsque la cavité est à résonance avec le nanotube de carbone. (c) Spectre en espace libre du SWCNT étudié en (b). (d) Variation de l'intensité en fonction de l'inverse du volume de mode. [32]

3.2.4 Conclusion

Dans cette première partie, la théorie du couplage lumière-matière sur un système à deux niveaux a été présentée, dans le cas d'un émetteur sans déphasage pur dans un premier temps, puis avec déphasage pur dans un second temps. La présence du déphasage pur introduit des pertes supplémentaires dans le système qui sont à prendre en compte, pour pouvoir redéfinir clairement le couplage lumière-matière. Dans le cas du régime de couplage faible, le facteur de Purcell a été redéfini en prenant en compte le déphasage pur, puis l'efficacité β a été explicitée. Enfin un état de l'art a été proposé en présentant les différentes cavités existantes en interaction avec des émetteurs autres que les SWCNT, avant de mettre l'accent sur les travaux étudiant les ensembles de SWCNT en cavité, et les études sur SWCNT individuels.

L'intérêt d'une cavité Fabry-Pérot ouverte a été mentionné. Sa pertinence pour l'étude de SWCNTs individuels réside dans sa capacité à s'accorder spectralement et spatialement à tous les émetteurs d'une certaine gamme, en plus de permettre une étude en espace libre et en cavité d'un même émetteur. C'est ce type de cavité qui a été choisi comme solution technique et dont la fabrication est détaillée dans la section suivante.

3.3 Cavité optique Fabry-Pérot

Les micro-cavités présentées dans cette section ont été initialement développées par les équipes Atom Chip du Laboratoire Kastler Brossel (LKB) dirigée par Jakob Reichel et l'équipe de David Hunger du Karlsruhe Institut für Technologie [31]. Ce sont des cavités ouvertes fonctionnant sur le principe de l'interférométrie Fabry-Pérot, dont au moins l'un des miroirs est situé au sommet d'une fibre optique. Initialement développées pour les expériences de physique atomique ([154, 155]) ces cavités s'adaptent particulièrement à des expériences d'optique quantique sur des nano-objets du fait de leur grande accordabilité, leur grande finesse et leurs faibles pertes [32, 156, 157, 27, 158]. Nous avons poussé cette technologie à sa limite en créant les miroirs concaves les plus petits possibles et en développant un système de micro-positionnement du miroir concave fibré couplé à un objectif de microscope.

Nous cherchons à réaliser une cavité plano-concave. Elle est constituée d'un miroir plan semi infini sur lequel seront déposés les SWCNT et d'un miroir concave réalisé au sommet d'une fibre optique par ablation au laser CO₂. Un dépôt de couches diélectriques effectué après usinage permet d'obtenir des cavités de finesse élevée, de faible rugosité et de géométries maîtrisées.

Dans un premier temps, le comportement d'une cavité Fabry-Pérot est rappelé. Puis la fabrication des micro-miroirs et l'optimisation du procédé seront détaillés, avant de discuter le choix du traitement optique. Enfin, la finesse sera mesurée et son écart à la valeur théorique sera analysée.

3.3.1 Conditions de résonance

La micro-cavité fibrée fonctionne sur le principe de l'interféromètre de Fabry-Pérot : une onde stationnaire s'établit entre deux miroirs se faisant face. Les conditions de résonance de la cavité ainsi que le critère de stabilité sont développés avant d'introduire les notions d'intervalle spectral libre (FSR, *free spectral range* en anglais), de finesse et de facteur de qualité.

Résonance et facteur de qualité

On considère en première approche très simplifiée une onde lumineuse de longueur d'onde λ unidimensionnelle. Elle est stationnaire entre deux miroirs séparés d'une longueur L si elle vérifie la condition

$$p \frac{\lambda_p}{2} = L \quad \text{où } p \in \mathbb{N}, \quad (3.3.1)$$

ou encore $p \frac{c}{2\nu_p} = L$ en terme de fréquence avec $\nu_p = \frac{c}{\lambda_p}$. L'intervalle spectral libre (ou FSR) est défini comme la distance entre deux modes consécutifs dans l'espace spectral. Il est noté FSR_ν . On peut aussi l'exprimer en fonction de la longueur d'onde et sera noté FSR_λ :

$$\begin{cases} \text{FSR}_\nu = \nu_p - \nu_{p+1} = \frac{c}{2L} \\ \text{FSR}_\lambda = \lambda_p - \lambda_{p+1} = \frac{2L}{p(p+1)} = \frac{\lambda_p}{p+1} \end{cases}, \quad (3.3.2)$$

La transmission normalisée d'un interféromètre Fabry-Pérot composé de miroirs de réflectivités R_1 et R_2 et sous incidence normale s'exprime comme :

$$T = \frac{1}{1 + F \sin^2\left(\frac{2\pi L}{\lambda}\right)} \quad \text{où } F = \frac{4\sqrt{R_1 R_2}}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2}, \quad (3.3.3)$$

en considérant la somme infinie de toutes les ondes réfléchies et transmises. F est appelé coefficient de finesse et ne doit pas être confondu avec la finesse \mathcal{F} . Le contraste des interférences vaut $\frac{F}{2+F}$ et les largeurs à mi-hauteur en fréquence $\nu_{1/2}$ vérifient l'équation $F \sin^2\left(p\pi \frac{\nu_{1/2}}{\nu_p}\right) = 1$ pour le mode p . Les largeurs à mi-hauteur s'expriment alors en fonction de la finesse $\mathcal{F} = \frac{\pi}{2 \arcsin(F^{-1/2})}$:

$$\begin{cases} \Delta\nu = \frac{\text{FSR}_\nu}{\mathcal{F}} \\ \Delta\lambda = 4\pi L \frac{1}{2\pi \mathcal{F} p^2 - 1} \simeq \frac{\text{FSR}_\lambda}{\mathcal{F}} \end{cases}. \quad (3.3.4)$$

Lorsque le coefficient de finesse F est grand¹, la finesse \mathcal{F} s'écrit

$$\mathcal{F} \simeq \frac{\pi}{2} \sqrt{F} = \pi \frac{(R_1 R_2)^{1/4}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}}, \quad (3.3.5)$$

Cette grandeur est une caractéristique intrinsèque de la cavité, indépendante du mode p considéré, ne dépendant que des coefficients de réflexion des miroirs qui la compose. Elle est par conséquent idéale pour définir la qualité d'une cavité de type Fabry-Pérot. Elle peut également être reliée au nombre moyen d'aller-retours des photons dans la cavité,

¹Dans notre cas $R_{1,2} > 0.9$, ce qui valide l'approximation $\mathcal{F} \simeq \frac{\pi}{2} \sqrt{F}$ à 0.04% près.

$N_{cav} = 2\pi\mathcal{F}$. Une autre grandeur directement accessible est le facteur de qualité,

$$Q_{cav} = \frac{\nu_p}{\Delta\nu_p} = p\mathcal{F} \simeq \frac{\lambda_p}{\Delta\lambda_p} \quad \text{où } \Delta\nu \text{ est la largeur du mode.} \quad (3.3.6)$$

Il est lié au temps de vie des photons dans la cavité tel que $\tau_{cav} = \frac{Q_{cav}}{2\pi\nu_p}$.

Modes d'Hermite-Gauss

Les modes gaussiens sont les solutions de l'équation d'Helmoltz en faisant l'hypothèse paraxiale, à trois dimensions. Ils décrivent le champ électrique formé dans la cavité Fabry-Pérot lorsqu'au moins un des miroirs est sphérique. La propagation du champ électrique de longueur d'onde λ se fait selon l'axe z . Le confinement latéral apporte une quantification supplémentaire qui s'écrit [159] :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{p,l,m}(x, y, z) = A_p(z)\mathcal{G}_{p,l}(x, z)\mathcal{G}_{p,m}(y, z) \\ \mathcal{G}_{p,l}(x, z) = \mathcal{H}_l\left(\frac{\sqrt{2}x}{w}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{w^2}\right) \exp\left(-i\frac{k_p x^2}{2R_f}\right) \exp\left(i\left(l + \frac{1}{2}\right)\zeta\right) \\ \mathcal{G}_{p,m}(y, z) = \mathcal{H}_m\left(\frac{\sqrt{2}y}{w}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{w^2}\right) \exp\left(-i\frac{k_p y^2}{2R_f}\right) \exp\left(i\left(m + \frac{1}{2}\right)\zeta\right) \\ A_p(z) = E_0 \frac{w_0}{w} \exp(-ik_p z) \end{array} \right. , \quad (3.3.7)$$

où \mathcal{H}_i est le $i^{\text{ème}}$ polynôme de Hermite² et les variables ζ , w , R sont les paramètres caractéristiques du mode gaussien :

- La phase de Gouy :

$$\zeta(z) = \arctan\left(\frac{z}{z_R}\right), \quad (3.3.8)$$

- La largeur du faisceau :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}, \quad (3.3.9)$$

- Le rayon de courbure du front d'onde :

$$R_f(z) = z \left(1 + \left(\frac{z_R}{z}\right)^2\right), \quad (3.3.10)$$

- La longueur de Rayleigh :

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (3.3.11)$$

où w_0 est la largeur du faisceau sur la substrat, appelée *waist* ou largeur minimale du faisceau gaussien. L'origine de l'axe z est défini par rapport au miroir de Bragg du substrat.

² $\mathcal{H}_i(X) = (-1)^i \exp(X^2) \frac{\partial^i}{\partial X^i} \exp(-X^2)$

Stabilité des modes

Les modes sont considérés comme stables lorsque les photons qui les composent restent dans la cavité après N aller-retours. Sans cette condition, la distance latérale du faisceau lumineux augmenterait à chaque trajet jusqu'à fuir hors de la cavité. Cette condition peut s'exprimer mathématiquement avec le formalisme des matrices ABCD. Ce formalisme permet de faciliter les calculs d'optique géométrique sur la base $\begin{pmatrix} w(z) \\ \theta(z) \end{pmatrix}$ où w désigne la largeur (ou *waist* en anglais) du faisceau à la position z et θ l'angle du faisceau lumineux par rapport à l'axe optique. Dans ce formalisme, un aller-retour d'un photon au sein d'une cavité Fabry-Pérot de miroirs de rayons de courbure $\mathcal{R}_{1,2}$ peut se décrire grâce à la matrice suivante [159] :

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{-2}{\mathcal{R}_1} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{-2}{\mathcal{R}_2} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (3.3.12)$$

miroir 1
retour
miroir 2
aller

La condition de stabilité est vérifiée si le module des valeurs propres de M restent inférieures à 1, ou encore si $\text{tr}(M) \leq 2$. Ceci se traduit par la relation suivante :

$$0 \leq \left(1 - \frac{L}{\mathcal{R}_1}\right) \left(1 - \frac{L}{\mathcal{R}_2}\right) \leq 1, \quad (3.3.13)$$

Dans ce travail, l'un des miroirs est un miroir plan infini sur lequel sont déposés les échantillons ($\mathcal{R}_2 \rightarrow +\infty$). Le second miroir est donc choisi concave, donc $\mathcal{R}_1 > 0$. Ainsi les modes de cavité sont stables si la longueur de cavité L ne dépasse pas le rayon de courbure \mathcal{R}_1 .

Une autre approche consiste à considérer qu'un mode est stable lorsque le rayon de courbure de son front d'onde égale celui des miroirs en leurs positions respectives. z_0 est défini comme référence au niveau du miroir plan de rayon de courbure \mathcal{R}_2 , tel que $z_0 = 0$. Dans ce cas, avec l'expression de R_f défini plus haut, $R_f(z) \xrightarrow{z \rightarrow 0} +\infty$ et $R_f(z) \xrightarrow{z \rightarrow L} L \left(1 + \frac{zR^2}{L^2}\right) = \mathcal{R}_1$. Avec la relation 3.3.10, la longueur de Rayleigh s'exprime comme $z_R = \sqrt{\mathcal{R}_1 L \left(1 - \frac{L}{\mathcal{R}_1}\right)}$. On retrouve la condition de stabilité $L < \mathcal{R}_1$.

Les modes de Hermite-Gauss donnent lieu à de nouvelles conditions de résonance. La phase du champ électrique $E_{p,l,m}$ s'écrit :

$$\phi_{p,l,m} = k_p \left(z + \frac{x^2+y^2}{2R_f} \right) - (1 + l + m)\zeta, \quad (3.3.14)$$

Pour un mode résonnant, la phase accumulée lors d'un trajet aller vaut $\Delta\phi_{p,l,m} = p\pi$ avec

$p \in \mathbb{Z}$. Les conditions de résonance vérifient désormais en $\Delta z = L$:

$$\nu_{p,l,m} = \frac{c}{2L} \left(p + (1 + l + m) \frac{\arccos\left(\sqrt{1 - \frac{L}{\mathcal{R}_1}}\right)}{\pi} \right), \quad (3.3.15)$$

Nous travaillons typiquement à $p \geq 5$, i.e. $L \geq 4\mu\text{m}$ et $\mathcal{R}_1 \simeq 10\mu\text{m}$, d'où $\frac{\arccos\left(\sqrt{1 - \frac{L}{\mathcal{R}_1}}\right)}{\pi} \simeq 0.22 \ll p$. Pour $m = l = 0$, $\nu_{p,0,0} \simeq p \frac{c}{2L}$. Ainsi les modes longitudinaux peuvent être considérés comme des modes gaussiens et les définitions données dans le premier paragraphe sont de bonnes approximations. Les modes transverses ont des fréquences légèrement plus élevées, et seront observables dans les spectres de transmission entre les modes fondamentaux notées TEM_{00} .

3.3.2 Spectre de transmission

La cavité est composée d'un miroir concave situé au sommet d'une fibre optique ainsi que d'un miroir plan sur lequel est déposé l'échantillon. Cette fibre optique est montée sur un nano-positionneur inertiel (ANPx51/RES Attocube) ainsi que sur un actionneur piézoélectrique (P-111.01T PICA PhysikInstrumente). Ces positionneurs permettent de modifier la longueur de cavité sur plusieurs millimètres avec une précision nanométrique. Une lampe à incandescence HEP3965 Thorlabs émettant continûment de 0.9 à 2.8 μm est utilisée comme source et un spectromètre IsoPlane 320 Princeton Instruments ainsi qu'une caméra NIRvana-640LN sont utilisés pour analyser la réponse en transmission. La longueur de cavité peut être calculée via le FSR, mesuré à partir des modes TEM_{00} grâce à la relation

$$L = \frac{\lambda_p \lambda_{p+1}}{2\text{FSR}_\lambda} \simeq \frac{\lambda_p^2}{2\text{FSR}_\lambda}. \quad (3.3.16)$$

L'écart entre deux résonances successives ($\Delta(l + m) = \pm 1$) est relié au rayon de courbure par :

$$\mathcal{R}_1 = \frac{L}{\sin^2\left(2\pi \frac{L}{c} (\nu_{p,l+m+1} - \nu_{p,l+m})\right)}, \quad (3.3.17)$$

et donc il est possible d'en déduire la longueur de Rayleigh et le *waist* du mode :

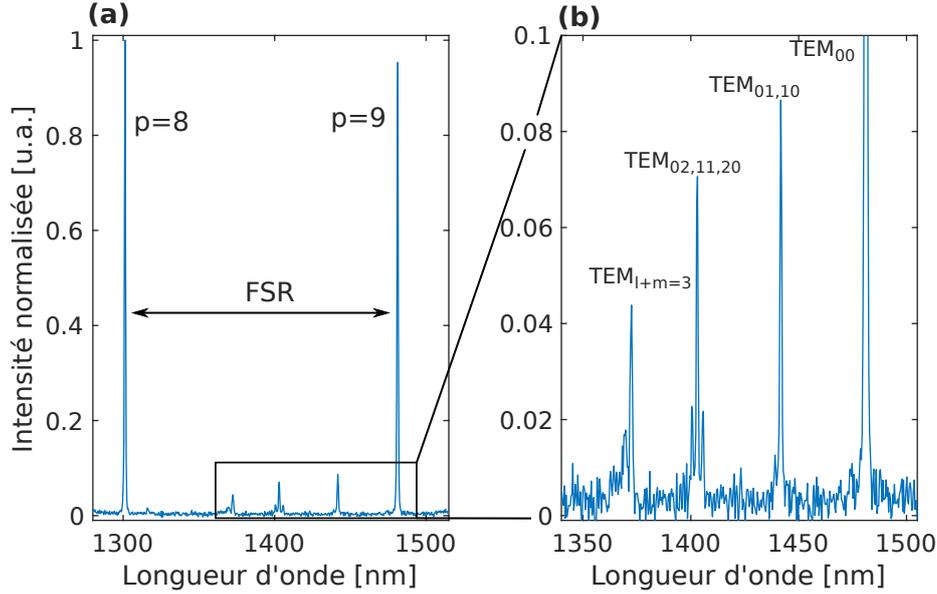


Figure 3.3.1: Spectre de transmission en lampe blanche, normalisé en intensité, obtenu avec la fibre Théo-II-9 sur la bande de réflexion du miroir de Bragg entre 1250 et 1550nm **(a)**. Les modes longitudinaux TEM_{00} sont largement privilégiés en termes de collection devant les modes transverses **(b)**. Les différents modes ont été annotés.

$$\begin{cases} z_R = \frac{L}{\tan\left(2\pi\frac{L}{c}(\nu_{p,l+m+1}-\nu_{p,l+m})\right)} \\ w_0 = \sqrt{\frac{\lambda L}{\pi \tan\left(2\pi\frac{L}{c}(\nu_{p,l+m+1}-\nu_{p,l+m})\right)}} \end{cases}, \quad (3.3.18)$$

Cependant une levée de dégénérescence des modes à $l+m = \text{cste}$ est observée. Ceci est dû à l'ellipticité du miroir concave qui engendre une asymétrie dans la cavité. A partir de la figure 3.3.1.(b) les écarts entre deux modes successifs $\nu_{p,l+m+1} - \nu_{p,l+m}$ ont pu être calculés et sont typiquement de 5 THz. La longueur de cavité a été estimée à 6 μm en utilisant l'équation 3.3.16, ce qui donne un rayon de courbure \mathcal{R}_1 de $15 \pm 1 \mu\text{m}$, une longueur de Rayleigh de $7 \pm 0.5 \mu\text{m}$ et une largeur de mode de $1.8 \pm 0.1 \text{ nm}$ à $\lambda = 1481 \text{ nm}$, avec les équations ci-dessus.

L'analyse de la transmission en lampe blanche donne donc accès à tous les paramètres géométriques de la dépression concave, sous les bonnes approximations développées dans la première section. Ces paramètres déterminent le volume de mode de la cavité et la qualité des expériences futures.

3.4 Minimisation du volume de mode

Le facteur de Purcell $F_p^* = \frac{3Q_{eff}}{4\pi^2} \frac{(\lambda/n)^3}{V_{eff}}$ est un facteur caractérisant l'accélération de l'émission spontanée de l'émetteur. Il est inversement proportionnel au volume de mode effectif de la cavité défini par :

$$V_{eff} = \frac{\int d^3\mathbf{r} |n(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2}{\max (|n(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2)}, \quad (3.4.1)$$

Cette expression formelle peut se simplifier en considérant en première approximation le mode résonnant TEM_{p00} comme étant cylindrique de largeur w_0 et de longueur L . Cette approximation présente un écart relatif au volume réel de 10% près lorsque $L = 8 \mu\text{m}$ et de 5% près lorsque $L = 7 \mu\text{m}$. Pour les longueurs de cavité qui nous intéressent, typiquement $L < 5 \mu\text{m}$, nous pouvons considérer cette approximation correcte à 5% près. Le volume de mode ne dépend alors que des facteurs géométriques de la cavité et peut alors s'approcher par

$$V_{eff} \simeq \frac{\pi}{4} w_0^2 L \simeq \frac{\lambda}{4} L^{3/2} \sqrt{\mathcal{R}_1 - L}. \quad (3.4.2)$$

Pour réduire le volume de mode, il faut donc réduire la longueur de cavité et minimiser le rayon de courbure du miroir concave. Dans cette partie la production des miroirs sur fibre par ablation laser sera détaillée. Les limites de cette technique ont été atteintes en termes de rayon de courbure au cours de cette thèse. Les autres limitations que sont la pénétration du champ dans les miroirs et la rugosité et leur caractérisation seront également décrits.

3.4.1 Fabrication des micro-miroirs

Une dépression concave est initialement créée au sommet de fibres préalablement dénudées et clivées. Puis un dépôt de couches diélectriques est réalisé afin de former un miroir de Bragg avec des réflectivités proche de 1 dans les bandes C des télécoms (1.3-1.5 μm). Pour créer une dépression concave sur de la silice fondue plusieurs techniques existent comme l'abrasion mécanique [160], la gravure acide [161], la gravure par faisceau d'ions [162, 163] ou la gravure par ablation laser [31]. L'usinage par ablation laser se différencie des autres techniques par une rugosité de surface finale la plus faible et un bon contrôle des structures. Elle consiste à envoyer sur le substrat des impulsions d'un laser CO_2 , fortement absorbé par la silice, qui évaporeront de la matière. La surface, en fusion, s'homogénéisera sous la tension de surface pour ne présenter finalement qu'une rugosité de l'ordre de 0.2 nm [31].

La minimisation du volume de mode nécessite la réduction à la fois du rayon de courbure et de la longueur de cavité. Le laser CO₂ est donc focalisé sur la surface de la fibre et sa puissance et la durée des impulsions sont ajustées pour une ablation en limite de diffraction. L'expérience est détaillée ici, depuis la préparation des fibres jusqu'au dépôt des couches diélectriques en passant par le montage expérimental de l'ablation laser. Par ailleurs les paramètres expérimentaux et leur optimisation sont discutés.

3.4.1.1 Préparation des fibres

Les fibres utilisées sont des fibres monomodes Cu1300 IVG Fiber de bandes de transmission 1300 nm - 1600 nm. Elles sont protégées par une couche de cuivre pour permettre le dépôt des couches de diélectriques, opération se déroulant sous ultra-vide. Les fibres sont premièrement plongées dans une solution de chlorure de fer III pendant 20 minutes afin de dissoudre le revêtement de cuivre. Elles sont ensuite nettoyées puis clivées à environ 3 mm du revêtement avec une auto-cliveuse NYFORS. Une tension est appliquée pour tendre la fibre et assurer la reproductibilité de la coupe. Les lentilles percées dans lesquelles seront introduites plus tard les fibres usinées font environ 3 mm d'épaisseur. En prenant en compte un dépassement de la fibre hors de la lentille de 500 µm, la limite revêtement/fibre à nue se trouvera dans la lentille et sera consolidée par la présence de colle. La symétrie de la dépression est assurée par l'alignement du laser sur la fibre mais également par l'angle de clivage qui doit être inférieur à 0.7° afin d'assurer une faible ellipticité de la structure. L'ellipticité est un paramètre qui intervient indirectement dans les pertes par débordement (cf. section 3.5.2.1) et qu'il faut minimiser.

Les fibres une fois préparées sont installées et alignées dans une pièce faite maison, comportant 42 emplacements séparés de 2 mm chacun. Ce support une fois installé dans le montage d'ablation laser permet une automatisation de tir au laser CO₂ et, par conséquent, l'usinage de fibres en grand nombre.

3.4.1.2 Ablation laser

Principe L'idée est d'évaporer de la matière en apportant l'énergie via un laser. Le laser choisi doit donc avoir une longueur d'onde proche de celle du maximum d'absorption du matériau à évaporer, ici la silice fondue, une forme amorphe de SiO₂. Les modes de vibration des liaisons Si-O-Si de la silice présentent une résonance vers 9µm, comme le montre la figure 3.4.1. Un laser CO₂ de longueur d'onde $\lambda_{CO_2} = 10.6\mu\text{m}$ est utilisé. Plus le laser utilisé est proche du maximum d'absorption et plus la relation entre l'énergie apportée par le laser et la taille de la structure sera directe. Les structures seront alors

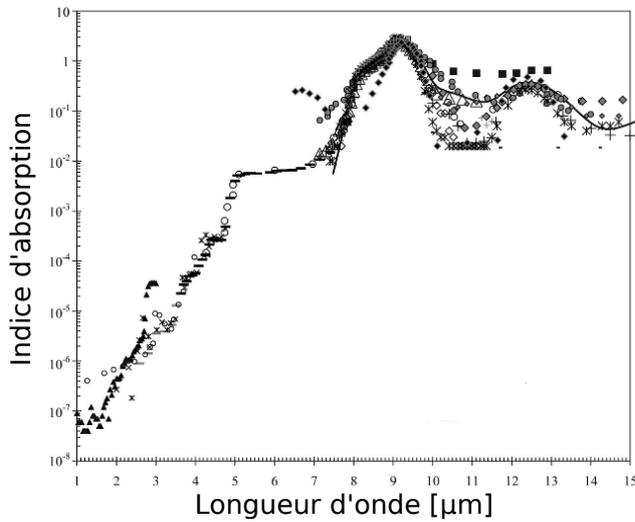


Figure 3.4.1: Indice d'absorption optique de la silice en fonction de la longueur d'onde, repris de [164].

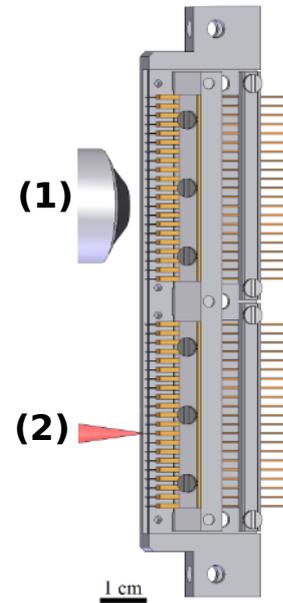


Figure 3.4.2: Les deux positions du support de fibre : devant l'interféromètre de Mirau (1) (position d'imagerie) et au point focal de la lentille (2), (position de tir).

mieux contrôlées en taille.

Montage expérimental L'expérience est décrite en figure 3.4.3. Un laser CO₂ continu de longueur d'onde 10.6 μm et de largeur initiale $w_0 = 0.78$ mm passe dans un télescope de lentilles ($\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2$) et de focales (65 mm et 100 mm) afin d'élargir le faisceau. Deux obturateurs actionnés par air comprimé bloquent le passage du faisceau. En gérant le délai d'ouverture/fermeture de ces obturateurs, une impulsion laser est réalisée avec une précision de 1 ms environ. Le faisceau passe ensuite dans un polariseur puis dans une lame $\lambda/4$ afin de réaliser une onde stationnaire polarisée circulairement. Le faisceau doit être polarisé le plus circulairement possible pour obtenir les structures les plus symétriques possible. Une lentille asphérique de focalisation de diamètre 25.4 mm et de distance focale 12.7 mm permet la focalisation du faisceau sur la fibre.

Le support de fibres est placé sur un système de déplacement tri-dimensionnel. Deux positions sont importantes : une position de tir et une position d'imagerie. La position de tir, est une position définie par l'utilisateur et se trouve dans notre cas au point focal de la lentille de focalisation.

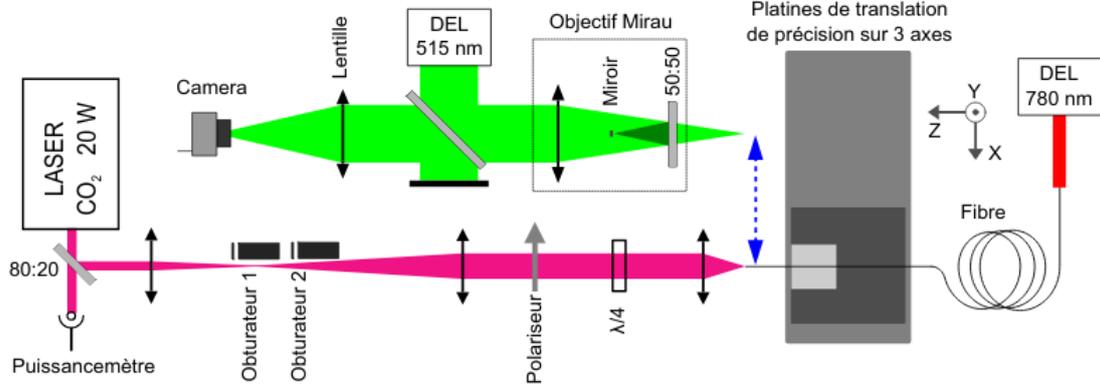


Figure 3.4.3: Schéma du dispositif de tir: le support de fibre est montré sur un système de translation tri-dimensionnel. Le parcours du faisceau du laser CO₂ est représenté en rouge et en vert celui de la LED à 515 nm pour la réalisation de la profilométrie.

La position d'imagerie se trouve être au point focal d'un interféromètre de Mirau utilisé pour déterminer la profilométrie avant et après tir. Cet interféromètre, constitué d'un objectif de Mirau d'ouverture numérique 0.4 et de distance de travail de 4 mm, est éclairé par une diode électroluminescente (LED) à 515 nm. Une caméra CCD Thorlabs réalise l'imagerie sur une zone de travail de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Les fibres Cu1300 faisant $125 \mu\text{m}$ de diamètre nu, elles sont intégralement imagées. Les interférences entre la surface de la fibre et celle de référence créent des franges dont la phase dépend linéairement de la différence de distance entre les deux surface. L'intensité imagée s'exprime comme :

$$I(x, y) = I_0 \left(1 + \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda} z(x, y) \right) \right), \quad \text{où } z \text{ est la hauteur de surface étudiée,} \quad (3.4.3)$$

En utilisant les images pour différents déplacements en z , le profil de la fibre peut être reconstruit avec une précision de l'ordre du nanomètre. La précision du profilomètre dépend aussi de la taille des pixels de la caméra pour résoudre les franges d'interférences. La forme de la dépression est gaussienne, comme le laser CO₂, mais dépend du temps d'exposition, de la puissance du laser et de la largeur du faisceau w_0 .

Le lien entre les paramètres du laser et celui de la dépression est complexe et non-linéaire. Bien que la forme de la dépression reste gaussienne, de profondeur L_g , son rayon de courbure \mathcal{R} peut être approximé par une portion de sphère, suffisamment proche du centre ($< 3\mu\text{m}$). Un diamètre peut ainsi être défini comme étant la largeur totale de la gaussienne prise en 1/e. Dans l'approximation gaussienne le diamètre s'exprime comme

$$D^2 \simeq 8\mathcal{R}L_g. \quad (3.4.4)$$

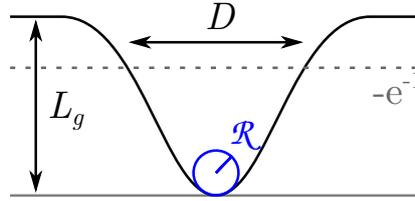


Figure 3.4.4: Schéma de la dépression concave. L_g est la profondeur de la dépression, R le rayon de courbure, et D le diamètre.

Une première idée pour réaliser les structures les plus petites possible consiste donc à diminuer au maximum la largeur du faisceau au point image. Il faut pour cela profiter de l'intégralité de l'ouverture numérique (notée N.A.) de la lentille de focalisation, et donc l'éclairer intégralement. La largeur du faisceau au point image sera alors limitée par la diffraction, $w_0 = \frac{\lambda}{2\text{N.A.}} \simeq 7,9\mu\text{m}$ (N.A.=0,67 d'après les données constructeur). En figure 3.4.5 la largeur du faisceau au niveau de la lentille w_L a été calculé pour différentes longueur de télescope par la théorie des matrices ABCD. L'ouverture numérique utile en a été déduite et a permis d'estimer la largeur du faisceau w_0 au point image de la lentille de focalisation.

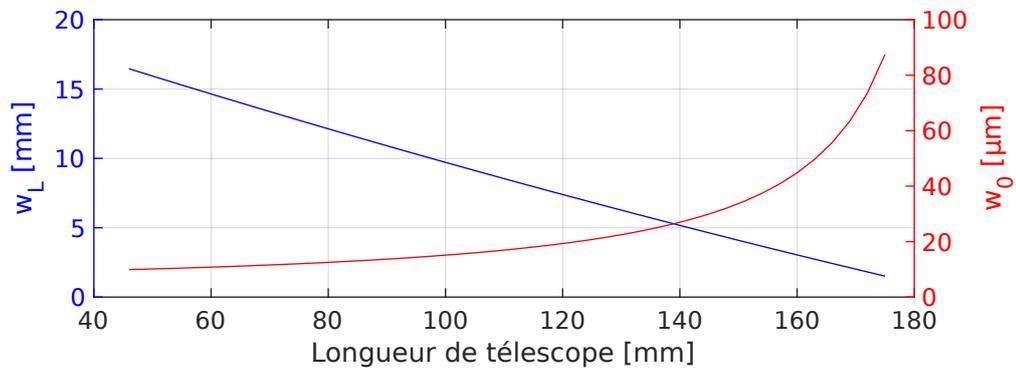


Figure 3.4.5: Simulations des largeurs de faisceau au niveau de la lentille de focalisation w_L et au point image de la lentille de focalisation w_0 en fonction de la longueur de télescope.

La réalisation idéale devrait nous conduire à un télescope de 60 mm avec les lentilles que nous avons à disposition. Cependant l'encombrement stérique des obturateurs nous en empêche. En pratique un télescope de 100mm de longueur est réalisé, conduisant à une largeur du laser théorique d'environ 15 μm au point focal.

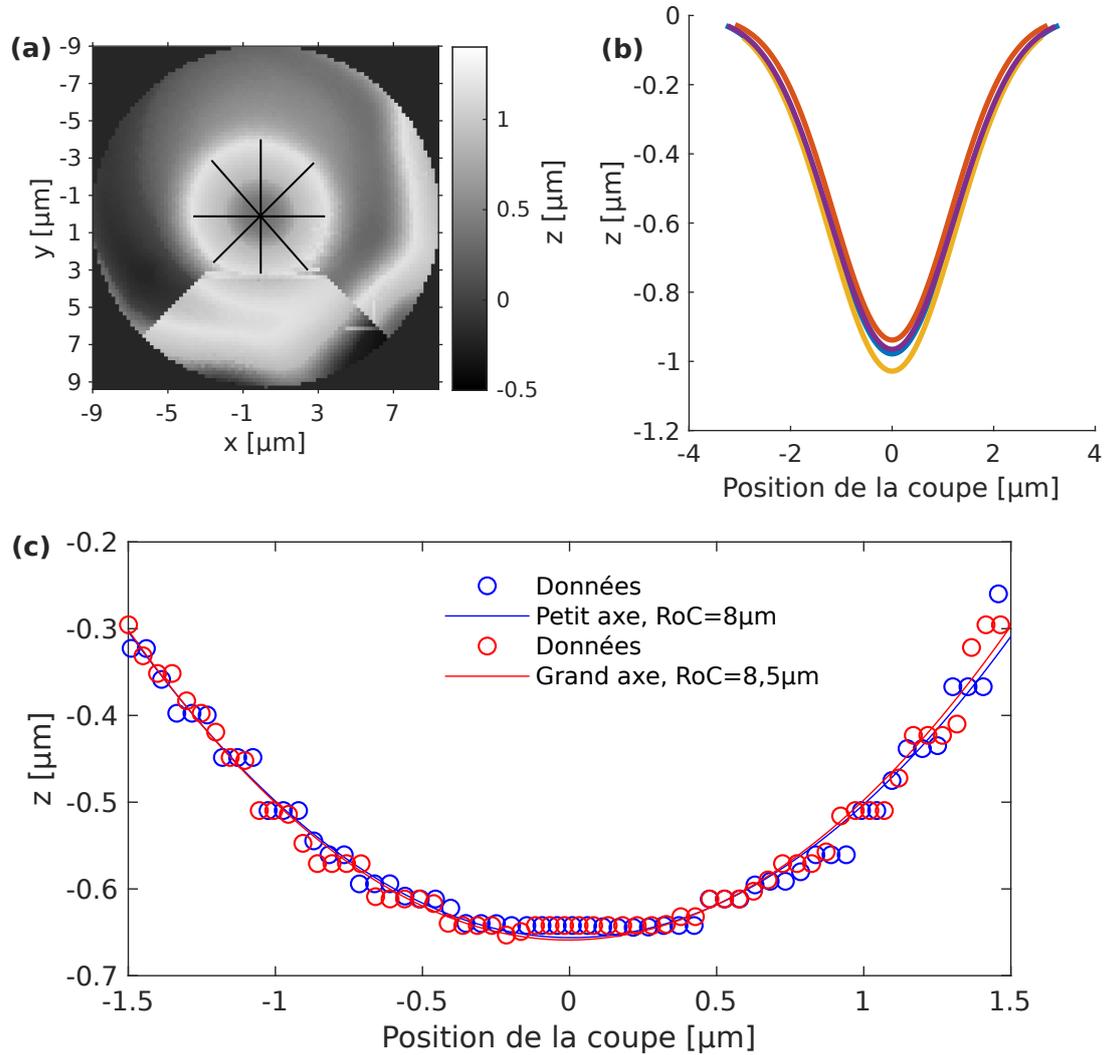


Figure 3.4.6: Exemple de profil obtenu sur une fibre monomode Cu1300 **(a)**. En noir des directions de coupes. **(b)** Ajustements gaussiens effectués suivant ces coupes, centrés sur la dépression. Le profil est en réalité elliptique et les différentes coupes permettent d'en trouver les axes principaux. **(c)** Ajustement de la dépression selon les axes principaux de l'ellipse par un polynôme de degré 2 et détermination des rayons de courbure associés \mathcal{R} .

3.4.1.3 Épointage de la fibre

Une étape préalable à la création de la dépression est l'épointage de la fibre. Cette opération est nécessaire pour s'affranchir de l'angle α entre la fibre et la normale au miroir plan (Fig. 3.4.7). En effet la fibre après dépôt des couches diélectriques est alignée à la main par rapport au miroir plan. L'alignement se fait avec une précision d'environ 5° sur l'angle α . On souhaite approcher la fibre au plus près de la surface du miroir, sans

perdre le premier mode accessible. Il faut donc que $L_{min} < \lambda/2$, où $\lambda = 1.31 \mu\text{m}$. Sans époinçage l'angle maximal α tel que $L_{min} < \lambda/2$ vaut 0.3° contre 3° pour un époinçage réalisée avec un plateau de diamètre $d_p = 25 \mu\text{m}$ (Fig.3.4.1.3).

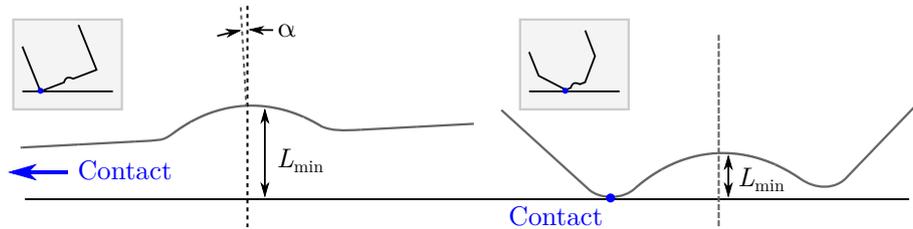


Figure 3.4.7: Réduction de L_{min} obtenue grâce à l'époinçage. **Gauche** : fibre non époinçée. **Droite** : fibre époinçée.

L'usinage de la fibre se fait par une succession d'environ 300 impacts du laser, à même puissance, et sur des temps d'exposition variables. Cependant lors d'une évaporation trop énergétique, la silice se redépote sur la surface dans une structure cristalline de plus haute température de sublimation. Celui-ci est invisible à l'interféromètre de Mirau, et conduit à des pertes optiques dramatiques pour les futures cavités.

Les conditions de recristallisation de ce dépôt sont méconnues. Il est cependant crucial d'en éviter la formation car il engendre une rugosité de surface qui se répercutera dans la dépression et qui fera chuter la qualité de nos miroirs. Une étude systématique de la surface des miroirs par microscope à force atomique (AFM) est présentée en section 3.5.11. Elle a notamment permis de trouver des paramètres de tir qui évitent la recristallisation : le laser est défocalisé de $20 \mu\text{m}$ afin de moins concentrer l'énergie et les temps d'exposition des impacts proche des bords ont été réduits. En effet les effets de bords sont très importants et conduisent à une évaporation de matière plus importante. Les temps d'exposition ont été ajustés expérimentalement de sorte que les dépressions réalisées proches des bords soient à peu près les mêmes que celles au centre.

Le profil typique obtenu est présenté en figure 3.4.1.3. Il a été réalisé à l'AFM avec une précision de $0.1 \mu\text{m}$ de déplacement latéral et une précision de 0.1 nm en hauteur. La hauteur vers $x = -55 \mu\text{m}$ provient de la fin de course de l'actionneur piézoélectrique sur lequel est montée la pointe AFM. L'époinçage de la fibre se fait donc sur au moins $6 \mu\text{m}$ de hauteur. Un angle d'époinçage β peut être défini comme $\tan \beta = \frac{2\Delta h}{d_f - d_p}$ avec Δh la différence de hauteur entre le plateau et le bord de la fibre, estimé à $6 \mu\text{m}$, d_f le diamètre de la fibre et d_p le diamètre du plateau d'environ $20 \mu\text{m}$. Avec les données de la figure 3.4.1.3, $\beta \simeq 6,5^\circ > 5^\circ$ de précision d'alignement à la main. Un tel angle nous assure que le contact entre la fibre et le miroir se fera sur un des bords du plateau comme montré en

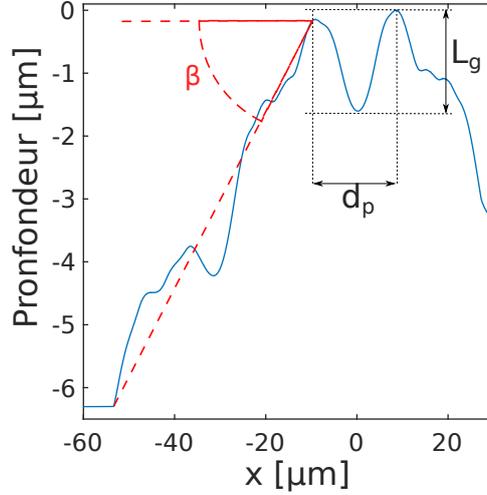


Figure 3.4.8: Profil typique de l'épointage obtenu à l'AFM. La saturation vers $-55\mu\text{m}$ est due à la limite de course de l'actionneur piézoélectrique sur lequel est montée la pointe. d_p est le diamètre du plateau réalisé avant tir de dépression, $d_p \simeq 20\ \mu\text{m}$. L'angle d'épointage β est défini en rouge.

figure 3.4.7.

Une fois l'épointage et la dépression réalisés, les couches diélectriques sont déposées par l'entreprise Laseroptik GmbH. Les dépôts sont faits par pulvérisation par faisceau d'ions. Cette technique permet aux couches d'épouser parfaitement la surface, de minimiser les pertes et d'obtenir ainsi une bonne réflectivité.

3.4.1.4 Miroir de Bragg

Un miroir de Bragg est constitué de plusieurs bicouches diélectriques successives. Ces bicouches sont composées d'une couche diélectrique d'indice de réfraction faible et une d'indice de réfraction fort, de sorte que la lumière incidente soit réfléchiée par interférences constructives. Le choix des éléments diélectriques qui composent le miroir de Bragg ainsi que le nombre de bicouches déterminent la bande de réflectivité du miroir ainsi que sa réflectivité. L'objectif de cette thèse étant d'observer les effets Purcell les plus importants possibles, il faut maximiser le facteur de qualité effectif $Q_{eff} = (Q_{cav}^{-1} + Q_{ém}^{-1})^{-1}$, où Q_{cav} est le facteur de qualité de la cavité et $Q_{ém}$ celui de l'émetteur. Le meilleur facteur de qualité pour l'émetteur sur les échantillons étudiés à ce jour est de l'ordre de 30000, à $\lambda_{ém} = 1.3\mu\text{m}$. Le premier mode accessible étant $p = 5$, cela impose $\mathcal{F} = \frac{Q_{ém}}{p} \simeq 6000$. Le coefficient de réflexion dans le cas d'une cavité symétrique doit donc être de $R_1 = R_2 = 0,9995$. Il faut de plus que Q_{cav} soit du même ordre de grandeur que $Q_{ém}$ pour que les

photons puissent sortir de la cavité avant d'être réabsorbés par l'émetteur.

Couches diélectriques et réflectivité Les éléments diélectriques choisis sont la silice (SiO_2) et l'oxyde de titane (TiO_2) pour leur faible absorption dans les bandes télécoms et leur grande différence d'indice de réfraction :

$$n_{\text{SiO}_2}(\lambda = 1386 \text{ nm}) = 1.477 \text{ et } n_{\text{TiO}_2}(\lambda = 1386 \text{ nm}) = 2.34. \quad (3.4.5)$$

Le miroir de Bragg est choisi asymétrique : le miroir plan sur lequel est déposé l'échantillon est composé de 32 couches de SiO_2 et de TiO_2 et se termine par une couche de faible indice optique afin d'assurer un ventre de champ électrique au niveau de la surface. Le miroir sur la fibre est composé de 30 couches auxquelles on a ajouté une couche de TiO_2 pour avoir un nœud de champ, comme le montre la figure 3.4.10. Ce choix a été effectué pour réduire un peu le volume de mode et la pénétration du champ dans les miroirs comme décrit dans le paragraphe suivant. Le coefficient de réflexion du miroir plan vaut alors $R_2 = 0.9995$ et celui de la fibre $R_1 = 0.9997$. En figure 3.4.9.(a) a été tracé la transmission du miroir de Bragg simulée en fonction de la longueur d'onde pour différents empilement de couches correspondants au miroir plan nu, au miroir concave et au miroir plan avec une couche de 100 nm de polystyrène représentant l'échantillon. Les lignes pointillées représentent les mêmes transmission agrandies d'un facteur 1000 et se lisent sur l'ordonnée de droite en parties par million. La finesse attendue de la cavité est tracée en figure 3.4.9.(b). Elle devrait être de 7500 environ, mais la présence de l'échantillon change la transmission du miroir plan (Fig.3.4.9.(a)).

Les 16 couches (ou 15 couches pour le dépôt sur la fibre usinée) en surface ont une épaisseur de $\lambda_B/4n$ nm où $\lambda_B = 1386$ nm, afin de créer les interférences constructives nécessaires à la réflexion du champ. Les 16 autres couches ont des épaisseurs variables qui adaptent la bande de réflexion. Leurs épaisseurs ont été déterminées numériquement. Le dépôt final aura donc une épaisseur d'environ 6 μm .

Longueur de pénétration Le champ électrique n'est pas complètement arrêté à la surface du miroir mais pénètre dans le dépôt sur une longueur de l'ordre de celle de la longueur d'onde. Le volume de mode réel doit prendre en compte cette pénétration. En figure 3.4.10 sont présentées des simulations numériques de la propagation du champ E dans 3 différents cas : le cas du miroir plan sans et avec échantillon, et le cas du miroir sur la fibre. Cette simulation a été réalisée pour $\lambda_B = 1386$ nm grâce aux matrices de transfert optique de propagation des champs E et B . L'amplitude du champ simulé peut être modélisé comme :

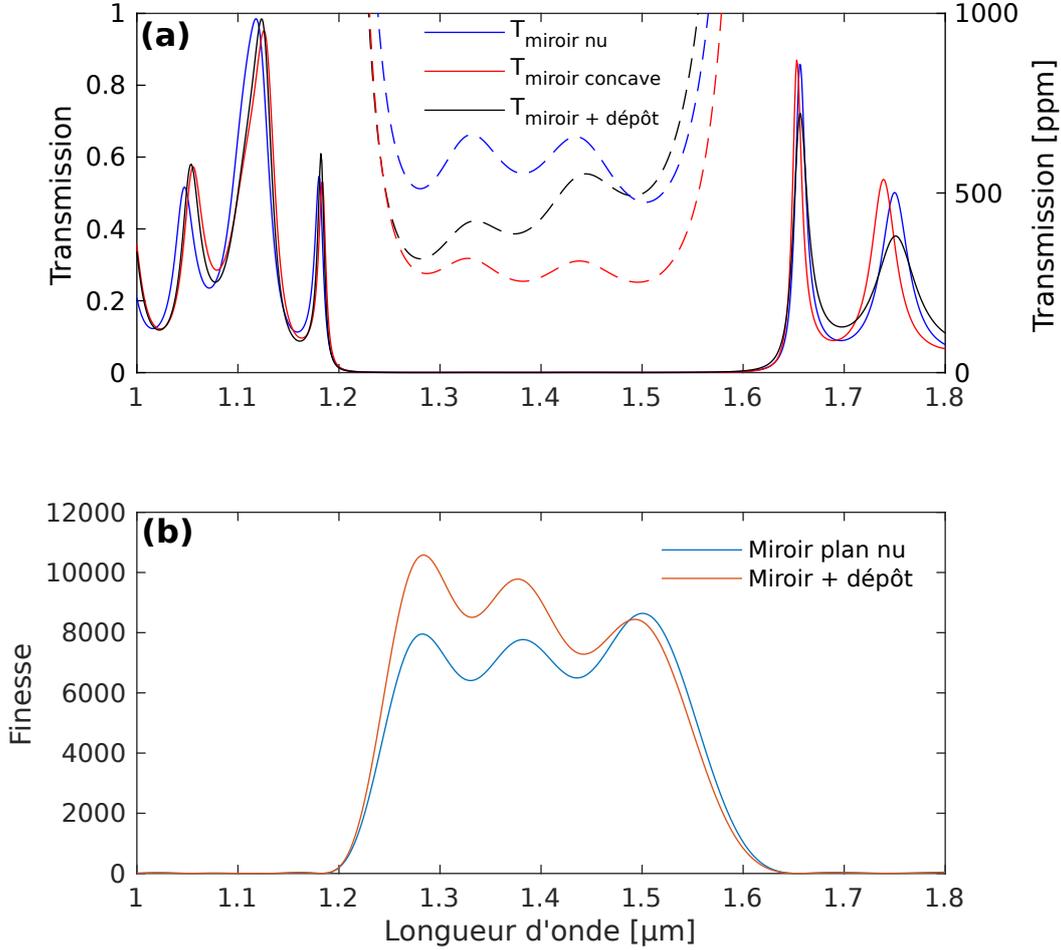


Figure 3.4.9: **(a)** Transmissions simulées des miroirs de Bragg dans le cas du miroir plan nu, du miroir plan avec 100nm de polystyrène, et du miroir concave se terminant par une couche de TiO_2 , en fonction de la longueur d'onde. Les lignes pointillées correspondent à un agrandissement $\times 1000$ dans la bande de réflexion du Bragg pour les mêmes miroirs de Bragg avec le même jeu de couleurs. Leur ordonnée correspondante est à droite et se lie en parties par million (ppm). **(b)** Finesse attendue de la cavité avec un miroir nu ou avec un miroir avec dépôt, en plus du miroir concave.

$$E = \begin{cases} E_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} z + \phi_0\right) & \text{pour } z < 0 \text{ (dans l'air)} \\ E_0 \cos\left(\frac{2\pi n_m}{\lambda_B} z + \phi_0\right) e^{-z/L_P} & \text{pour } z > 0 \text{ (dans le miroir)} \end{cases}, \quad (3.4.6)$$

où z est la position du champ dans la structure, L_P la longueur de pénétration du champ dans le miroir, ϕ_0 un déphasage, et $n_m \simeq 2 \frac{n_{\text{SiO}_2} n_{\text{TiO}_2}}{n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{TiO}_2}}$ l'indice optique moyen du milieu. Ce modèle a été utilisé pour déduire L_P et ϕ_0 . L'ajustement par une exponentielle décroissante

est représenté en pointillés noirs. La terminaison d'un miroir seul par une couche de TiO_2 ou une couche de 100 nm de polystyrène réduit la longueur de pénétration d'environ 150 nm.

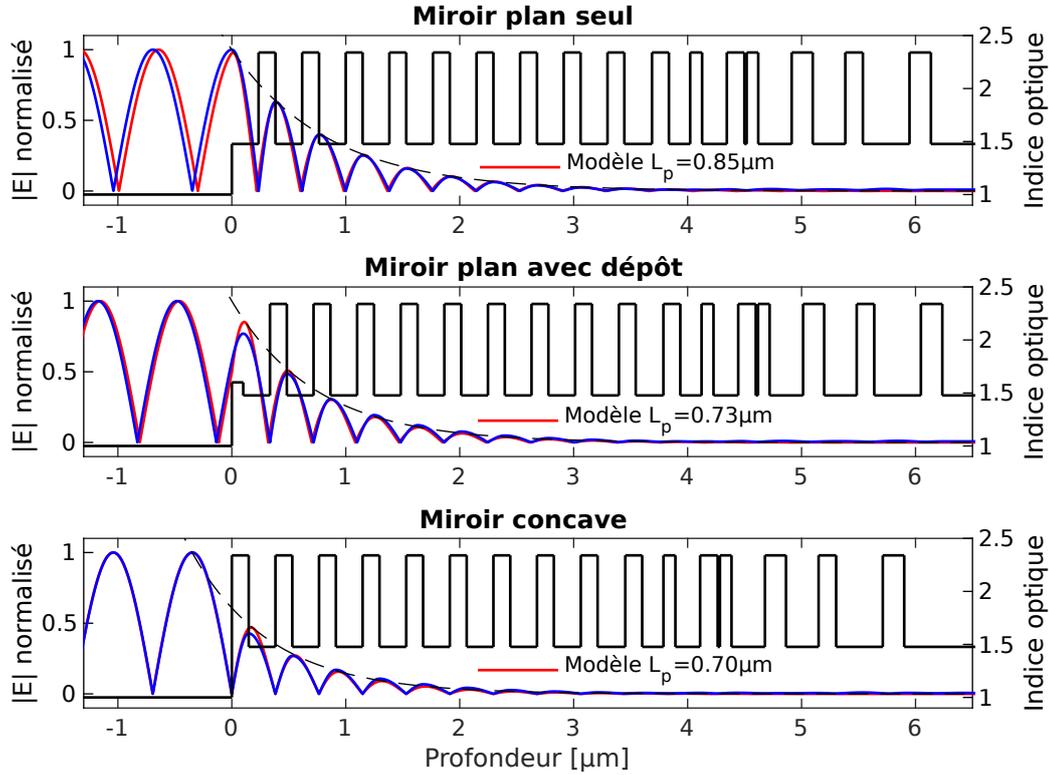


Figure 3.4.10: Simulation des champs E dans différents miroirs. De haut en bas : miroir plan seul, miroir plan avec 100nm de dépôt d'échantillon et miroir concave. En pointillé noir la décroissance exponentielle.

A ces longueurs de pénétration doivent s'ajouter le décalage du maximum du champ dû à la présence de l'échantillon. Ce décalage a été simulé sur une cavité complète et vaut $\Delta L = 0.35 \mu\text{m}$, d'où la longueur réelle vue par le champ électrique

$$L_E = L_{air} + 1.78 \mu\text{m}. \quad (3.4.7)$$

Volume de mode effectif Le volume de mode défini par l'équation 3.4.1 dépend de la densité d'énergie du mode $|n(\mathbf{r})E(\mathbf{r})|^2$. La variation quadratique du volume de mode en fonction de l'indice optique rend la contribution de la pénétration du champ dans les miroirs d'autant plus significative. Pour rendre compte de cette contribution, une longueur effective L_{eff} est définie comme :

$$L_{eff} = \frac{\int dz |n(z)E(z)|^2}{\max(|n(z)E(z)|^2)}, \quad (3.4.8)$$

Cette longueur est la longueur vue par le mode. Elle contribue donc à "allonger" le cylindre du mode. Pour λ_B , la longueur effective a été calculée pour différentes longueurs de séparation comme le montre la figure 3.4.11. La longueur effective suit une loi affine :

$$L_{eff} = 0.33L_{air} + 0.45\mu\text{m}, \quad (3.4.9)$$

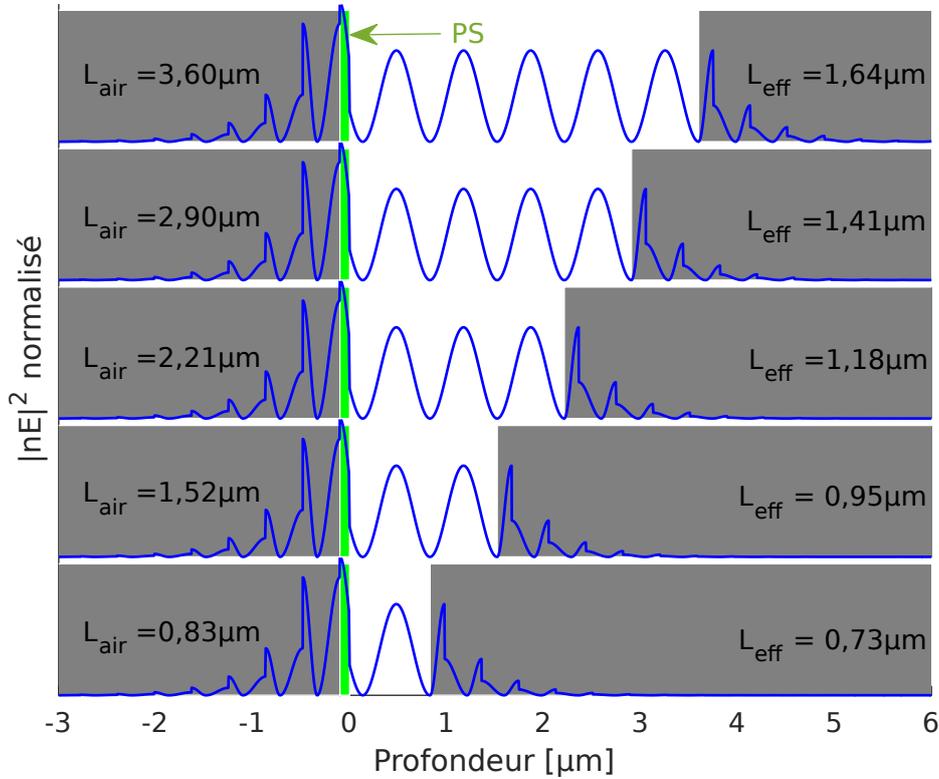


Figure 3.4.11: Simulation de la densité d'énergie normalisée en fonction de la position dans la cavité pour des modes p compris entre 3 et 7. L'ordonnée des densités d'énergie a été décalée vers le haut avec p croissant. Les fonds grisés représentent les zones d'indice optique supérieur à 1. En vert a été représentée la couche de polystyrène PS sur le miroir plan. Les longueurs L_{air} sont celles du paragraphe précédent.

Ainsi trois longueurs différentes interviennent dans le calcul du volume de mode effectif :

- L_{air} qui correspond à l'écart géométrique entre les miroirs. Il prend en compte la dépression du miroir et concave et est minimal lorsque $L_{air} = L_g$, L_g la profondeur

de la dépression.

- L_E qui correspond au chemin optique vu par le champ électrique. Cette longueur intervient dans la phase du mode dans la longueur de Rayleigh. Cette dernière s'exprime alors comme $z_R \simeq \sqrt{L_E \mathcal{R} \left(1 - \frac{L_{air}}{\mathcal{R}}\right)}$.
- L_{eff} la longueur effective qui correspond à la répartition de l'énergie du mode suivant l'axe de la cavité. En supposant le mode cylindrique (dans le cas $L_E < z_R \simeq 100\mu\text{m}$), $V_{eff} \simeq \pi \left(\frac{w_0}{\sqrt{2}}\right)^2 L_{eff}$.

Avec $w_0^2 = \frac{\lambda}{\pi} z_R$ le volume de mode effectif peut s'exprimer :

$$V_{eff} \simeq \frac{\lambda}{2} L_{eff} \sqrt{L_E (\mathcal{R} - L_{air})}, \quad (3.4.10)$$

Ce volume est minimal lorsque $L_{air} = L_g$ et pour $\lambda_B = 1.386\text{nm}$ il devient :

$$V_{\text{eff,min}} \simeq \frac{\lambda_B}{2} \left(\overbrace{0, 32L_g + 0, 42}^{L_{eff}} \right) \left(\overbrace{L_g + 1, 78}^{L_E} \right)^{1/2} \sqrt{\mathcal{R} - L_g}, \quad (3.4.11)$$

En figure 3.4.12 a été calculé le volume effectif minimal, en unité de λ^3 , pour les différentes structures réalisées sur des fibres cuivre, en fonction de la longueur d'onde résonnante λ . Les rayons de courbure sont compris entre 8 μm et 14 μm et les profondeurs entre 1 μm et 2 μm . En pointillé noir a été tracé le volume effectif pour 3 modes et pour une dépression typique de profondeur 1.5 μm et de rayon de courbure 10 μm , qui sont les profondeurs et rayon de courbure moyen, en fonction de la longueur d'onde.

En pratique, cette expression approchée du volume de mode perd en validité pour les modes les plus petits et des simulations d'éléments finis prennent le relai pour les calculer. Les volumes de mode sont alors calculés au cas par cas selon l'émetteur et le profil de la cavité. Les volumes de mode minimum atteints sont en réalité compris entre $2\lambda^3$ et $2.5\lambda^3$.

3.5 Estimation de la finesse réelle

Les dépôts diélectriques choisis et décrits en section 3.4.1.4 fixent théoriquement la finesse à environ 7500. Cependant cette finesse dépend également de la rugosité des miroirs et de l'homogénéité de l'échantillon déposé sur le miroir plan et doit donc être estimée chaque fois que l'échantillon est déplacé ou que le miroir concave est changé. Le choix du miroir est crucial pour nos expériences et sa caractérisation ne se faisait qu'à posteriori lorsque la fibre est installée dans le cryostat. Une telle installation est minutieuse et longue. Afin

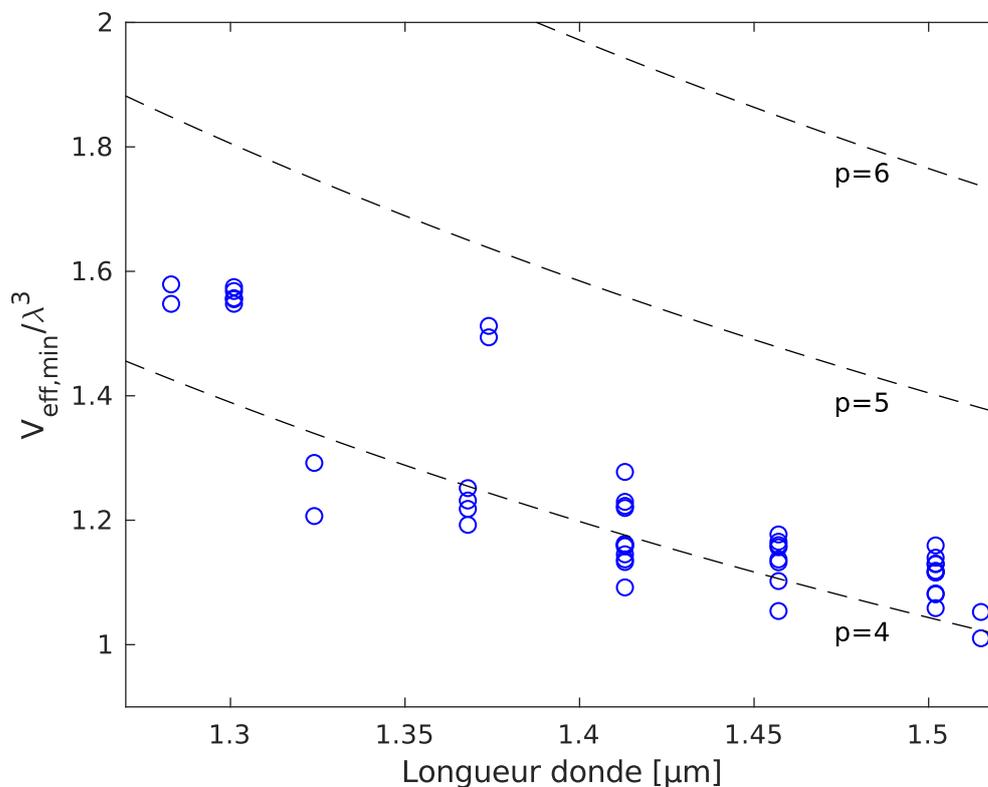


Figure 3.4.12: $V_{\text{eff,min}}$ calculé pour les structures réalisées sur les fibres cuivres et utilisées dans notre expérience, en fonction de la longueur d'onde prise à résonance. Pointillé noir : volume effectif calculé en fonction de la longueur d'onde pour une dépression typique de $1.5 \mu\text{m}$ de profondeur et $10 \mu\text{m}$ de rayon de courbure.

de s'épargner la déception d'un mauvais choix de fibre, j'ai construit une plateforme pour caractériser les fibres candidates. Une fois la fibre caractérisée, validée et installée, une contre-mesure est effectuée à chaud puis à froid. L'ensemble de ces mesures est abordé dans cette section. Enfin les pertes sèches de la cavité sont discutées.

3.5.1 Mesure de la finesse réelle

La mesure de finesse peut s'effectuer de deux manières différentes. Soit on cherche à mesurer le FSR et la largeur à mi-hauteur, $\Delta\lambda_p$, (FWHM) du pic de transmission de la cavité pour déduire $\mathcal{F} \simeq \text{FSR}_\lambda / \Delta\lambda_p$. Soit on mesure les temps de stockage des photons dans la cavité pour en déduire le facteur de qualité et remonter à la finesse connaissant le mode p . Ces deux méthodes seront utilisées suivant le dispositif. Lorsque les fibres sont montées sur la plateforme de caractérisation, la finesse est mesurée grâce au FSR et à la largeur à mi-hauteur. Lorsque la fibre d'intérêt est montée dans le cryostat les deux

méthodes sont utilisées.

3.5.1.1 Mesure de la finesse sur la plateforme de caractérisation

La cavité annexe construite pour caractériser les fibres est schématisée en figure 3.5.1.(a). La fibre choisie est disposée dans une rainure de largeur $130\ \mu\text{m}$ et maintenue par pression entre deux aimants et fait face à un miroir de Bragg nu, plan, composé de 32 couches diélectriques terminant par une couche de SiO_2 . Le support de la rainure est collé à un actionneur piézoélectrique de $5\ \mu\text{m}$ de course. L'autre extrémité de la fibre est dénudée, clivée, et introduite dans un coupleur de fibre temporaire pour permettre l'injection de lumière. Le miroir plan est monté sur une platine de translation PI M-531 de course $300\ \text{mm}$ et de précision $0.1\ \mu\text{m}$. Elle permet d'effectuer de grands déplacements précis pour une approche délicate. Le signal en sortie de la fibre est collimaté par une lentille de focale $40\ \text{mm}$ et est focalisé par une lentille de focale $50\ \text{mm}$ dans une fibre multimode de $50\ \mu\text{m}$ de cœur. Le signal récupéré est envoyé sur une photodiode InGaAs PDA-10CS-EC Thorlabs et analysé via un oscilloscope rapide de fréquence d'échantillonnage $1\ \text{GHz}$. Un système optique permet d'imager la fibre et son reflet dans le miroir pour maîtriser l'approche de la fibre.

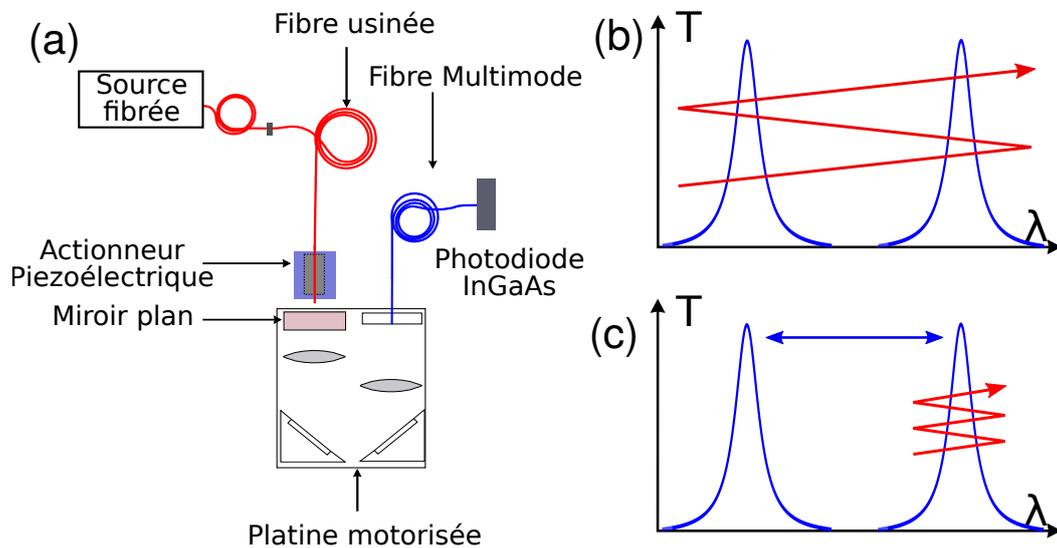


Figure 3.5.1: (a) Schéma expérimental de la plateforme de caractérisation des fibres. (b) Schéma de modulation de la cavité pour mesurer la finesse avec deux modes successifs. L'amplitude de modulation de l'actionneur piézoélectrique est représentée par la flèche rouge. Elle doit être supérieure à $\lambda/2$ pour pouvoir observer deux modes représentés en bleu. (c) Schéma de mesure de la finesse en ne modulant la cavité qu'autour d'une seule résonance (flèche rouge). Le FSR est mesuré avec une source spectralement continue et représenté par la double flèche bleue.

Principe de la mesure de finesse Pour mesurer le FSR, nous pouvons utiliser une source spectralement continue qui permet d'observer les modes résonnants de la cavité à une longueur L donnée comme représenté en figure 3.5.1.(c). La transmission de la cavité devra alors être analysée avec un spectromètre et enregistré sur une CCD InGaAs pour les bandes télécoms. Or nous n'avons pour cette plateforme qu'une photodiode à disposition. Nous ne pouvons donc pas mesurer le FSR de cette manière.

L'autre idée pour mesurer le FSR est d'injecter dans la fibre usinée un faisceau laser monochromatique de largeur de raie bien plus fine que la largeur théorique de la cavité, dont la longueur d'onde est comprise dans la bande de réflexion du Bragg (1.3 μm - 1.5 μm) et de chercher deux positions de la cavité qui soient résonnantes avec la longueur d'onde utilisée. Les lasers utilisés pour mesurer les largeurs ont une largeur typique de 1pm contre la largeur théorique de la cavité de 20 pm. La mesure du FSR est réalisée en modulant l'actionneur piézoélectrique sur une distance supérieure à $\lambda/2$ comme schématisé en figure 3.5.1.(b). Le signal obtenu sur chaque résonance est une fonction lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur, $\Delta\lambda_p$, peut être mesurée ce qui permet de déduire dans la foulée la finesse, $\mathcal{F} = FSR/\Delta\lambda_p$

Estimation des vibrations de la cavité Expérimentalement cependant, la cavité est soumise à des vibrations qui peuvent élargir les pics de transmission observés. Il faut donc moduler la cavité plus rapidement que les vibrations pour s'en affranchir. Il faut dans un premier temps être capable de mesurer les fréquences de vibration typiques du système ainsi que l'amplitude RMS. Pour mesurer l'amplitude et les fréquences de vibrations de la cavité, nous fixons dans un premier temps la longueur de cavité à résonance avec la longueur d'onde d'intérêt notée λ_{exc} . Puis la cavité est désaccordée avec la longueur d'onde de résonance jusqu'à atteindre la moitié de la transmission, comme représenté en figure 3.5.2.(a). Si les vibrations de la cavité sont suffisamment petites pour rester autour de la position imposée, alors le signal enregistré en transmission est proportionnel au déplacement de la cavité.

En pratique, nous utilisons un laser accordable EXFO T100S-HP-CLU sur la gamme 1.5 μm - 1.68 μm et de largeur spectrale inférieure à 1 pm, qui est utilisé à $\lambda_{exc} = 1.6 \mu\text{m}$. A cette longueur d'onde, la cavité est de finesse suffisamment faible pour que des amplitudes de vibrations de 200 nm restent autour de la mi-hauteur du pic de transmission. La figure 3.5.2.(b) montre dans le temps la recherche du maximum et du minimum de transmission pour $t < 10$ s, alors que l'utilisateur change la longueur de la cavité. La cavité est positionnée à mi-hauteur du pic de transmission à $t=12$ s et le signal est enregistré sur 10 s avec un échantillonnage de 100 kHz (partie du signal encadrée en rouge sur la figure

3.5.2.(b)). L'amplitude RMS du signal enregistré vaut typiquement 50% de l'amplitude $I_{max} - I_{min}$. On observe une dérive importante du système qui est due aux vibrations mécaniques du système. Les conditions d'évolution linéaire de l'intensité en fonction de la longueur ne sont donc pas vérifiées, même pour une longueur d'onde où la finesse attendue est relativement faible ($\mathcal{F} \simeq 500$ à $\lambda = 1.6\mu\text{m}$). Nous pouvons cependant borner l'amplitude de vibration en notant que pour une finesse de 1, la cavité doit parcourir une distance $\lambda_{exc}/4$ pour passer de la transmission maximale à la transmission minimale, donc de I_{max} à I_{min} . Cette échelle permet de borner les amplitudes de vibrations qui valent $0.5 \times \lambda_{exc}/4 = 200$ nm.

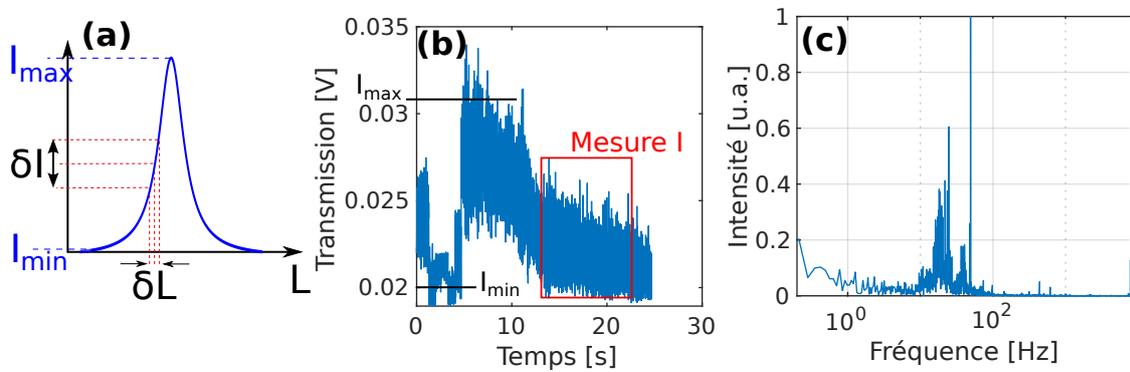


Figure 3.5.2: Estimation des vibrations. **(a)** La cavité est centrée sur un flanc d'une résonance pour $\lambda = 1600$ nm, pour laquelle la finesse est faible. Les variations de longueur δL conduisent à des variations en intensité transmise δI . **(b)** Intensité transmise enregistrée en fonction du temps. Pour $t < 10$ s, le minimum et le maximum du signal transmis sont recherchés en déplaçant la cavité et ils sont notés I_{min} et I_{max} . Puis la cavité est déplacée à mi-hauteur et elle a été laissée libre d'osciller. Le signal analysé est désigné par la fenêtre rouge et sa transformée de Fourier est tracée **(c)**. L'intensité a été normalisée et la fenêtre réduite sur les résonances les plus marquées ($f < 9$ kHz).

Bien que le signal temporel enregistré en figure 3.5.2.(b) ait une dérive lente de quelques secondes, nous pouvons en étudier le spectre en faisant la transformée de Fourier du signal temporel enregistré qui donne alors accès aux fréquences de résonance du système. Elle est représentée en figure 3.5.2.(c) pour des fréquences < 9 kHz. Les seules résonances observées sont inférieures à 50 Hz. Le signal fréquentiel a été coupé à 9 kHz car aucune fréquence de résonance n'a été observée au-delà de 9 kHz. Plus précisément de nombreuses résonances ont une fréquence aux alentours de 20 Hz et 40 Hz, et on observe une résonance particulièrement marquée et fine à 49 Hz. On peut donc en déduire une vitesse équivalente des vibrations qui est inférieure à $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et qui permet de définir une vitesse minimale de modulation.

Résultats expérimentaux Pour mesurer la finesse avec cette plateforme de caractérisation, nous excitons donc la cavité avec un laser monochromatique dans la bande de réflexion du miroir de Bragg (1.3 μm - 1.5 μm) en modulant la cavité sur une plage supérieure à $\lambda/2$ pour pouvoir observer deux modes consécutifs. Il faut en plus que la vitesse de modulation de la cavité soit plus rapide que celle des vibrations.

Expérimentalement, la cavité est modulée triangulairement sur environ 1 μm , de sorte qu'on puisse voir aisément deux modes, séparés de $\lambda/2 = 750$ nm pour $\lambda = 1.5$ μm . La fréquence maximale imposée à l'actionneur piézoélectrique dépend de la réponse temporelle de nos détecteurs. Les simulations des finesses de la cavité décrites plus tôt donnent une valeur minimale de largeur de pics de transmission égale à 20 pm. Pour résoudre le pic, il faut 10 points environ, soit un point tous les 2 pm avec une vitesse de passage de la cavité qui doit permettre à la photodiode de détecter le signal. Le temps de réponse du détecteur est de 58 ns, ce qui permet de borner supérieurement la vitesse à 34 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et impose une fréquence maximale de 34 Hz. Avec cette fréquence, la vitesse de modulation de la cavité reste trois fois supérieure à la vitesse équivalente des vibrations et permet une évaluation fiable de la finesse.

La figure Fig.3.5.3.(a) montre le signal de commande imposé à l'actionneur piézoélectrique (signal continu rouge) et le signal enregistré par la photodiode InGaAs (bleu), sous $\lambda_{exc} = 1.42$ μm avec le laser accordable EXFO T100S-HP sur la gamme 1.3 - 1.52 μm et de largeur de raie de 1 pm. Sur une demi-période, on observe deux pics qui correspondent à deux modes successifs. Ils sont repérés par un cercle rouge, ce qui permet de mesurer pour chaque demi-période le FSR et la largeur à mi-hauteur, la transmission étant modélisée par une fonction lorentzienne, figure 3.5.3.(b). Sur ce pic de cavité on observe un épaulement aux temps courts qui correspondent à la réponse de la cavité en polarisation, qui vaut typiquement 40 μeV . Sur une vingtaine de mesures, nous déduisons la finesse $\mathcal{F} = 3750 \pm 500$.

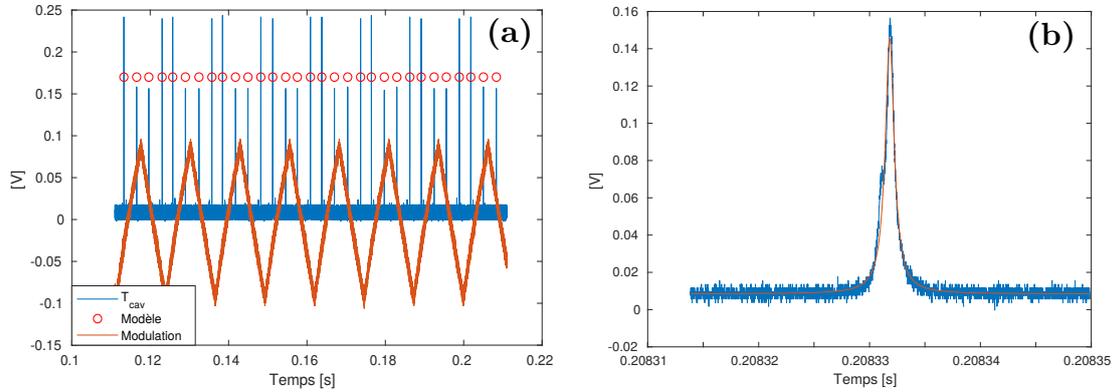


Figure 3.5.3: Mesure de finesse de la fibre I-35. **(a)** Données brutes de la transmission de la cavité et signal de commande imposé à l'actionneur piézoélectrique. Les cercles rouges indiquent la détection des pics de transmission. **(b)** Zoom sur un pic de transmission et modélisation par une fonction lorentzienne. L'épaule correspond à la réponse de la cavité en polarisation.

Même si cette finesse est un trois fois plus petite que celle attendue théoriquement, nous la jugeons suffisamment intéressante pour l'installer dans notre cryostat, car le facteur de qualité $Q = p\mathcal{F}$ reste comparable à celui des émetteurs.

3.5.1.2 Mesure de finesse dans le cryostat

La fibre caractérisée par la méthode précédente est ensuite installée dans le cryostat, sous une pression de 0.1 mbar. La finesse est mesurée à 300 K afin de s'assurer que sa mise en place s'est déroulée sans dommage. La fibre est collée dans une lentille percée elle-même montée sur un actionneur piézoélectrique de course 1 μm à vide. Notre cryostat étant conçu spécialement pour limiter les vibrations, nous pouvons observer les pics de cavité de façon stable dans le temps. Ainsi le FSR est mesuré avec une source spectralement continue, comme représenté en figure 3.3.1, ce qui donne accès au mode p de la cavité. La cavité étant soumise à des vibrations, la largeur à mi-hauteur est élargie.

Dans le cryostat, nous pouvons mesurer la finesse de deux façon différentes. Soit en mesurant la largeur du pic de cavité en modulant la cavité plus rapidement que les vibrations, soit en mesurant le temps de stockage des photons dans la cavité. Ces deux méthodes sont présentées ici et comparées à la longueur d'onde $\lambda_{exc} = 1.31 \mu\text{m}$.

Modulation de la cavité La course de l'actionneur piézoélectrique ne permet pas de moduler la cavité sur une longueur supérieure à $\lambda/2$ à cause de la charge qu'elle porte

(support de lentille percée + lentille percée). Il faut donc mesurer la finesse avec le FSR et la largeur du pic de cavité $\mathcal{F} = FSR/\Delta\lambda_p$. Cette-dernière est mesurée en modulant la cavité autour de la résonance avec la source λ_{exc} et en enregistrant le signal transmis sur une photodiode InGaAs.

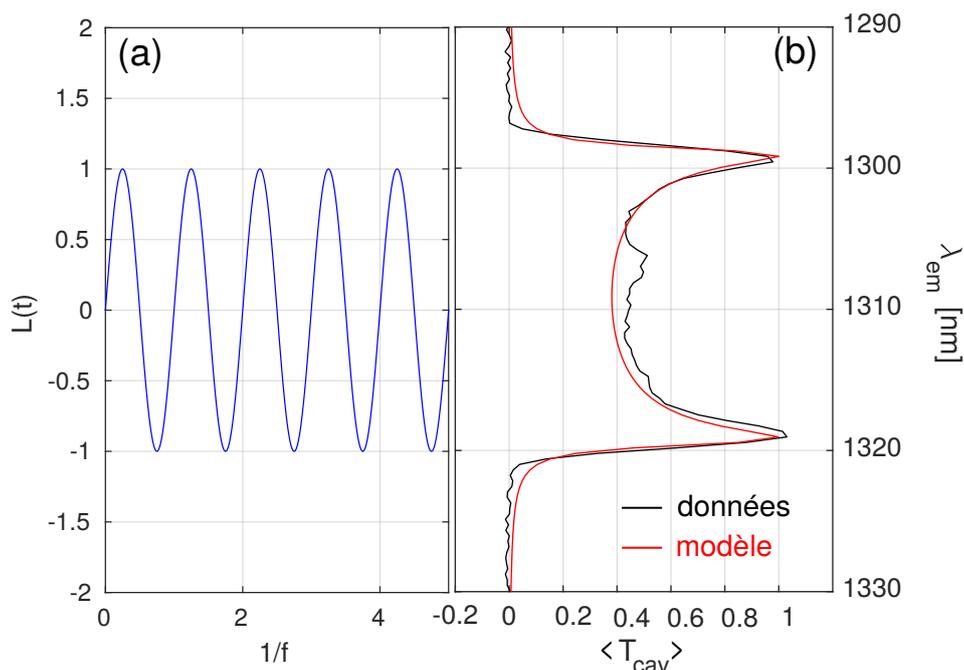


Figure 3.5.4: (a) Modulation de la longueur de cavité par un signal sinusoïdal. (b) Transmission en lumière blanche moyennée de la cavité modulée, centrée sur $\lambda = 1.31 \mu\text{m}$ et moyennée sur 10s (noir) et son modèle (rouge).

Le signal obtenu avec la photodiode enregistre le déplacement de la cavité en fonction du temps. Pour remonter à l'information spectrale, il faut alors une calibration qui est obtenue en utilisant une source spectralement continue. Nous injectons dans la cavité de la lumière blanche en modulant la cavité avec un signal sinusoïdale et le spectre de la cavité modulée est analysé par un spectromètre couplé à une CCD InGaAs. Le signal obtenu est représenté en figure 3.5.4.(b) modulé par le signal sinusoïdal en figure 3.5.4.(a). Lorsque le signal sinusoïdal s'approche des maxima, la dérivée du signal tend vers 0 et se traduit par une vitesse de la cavité qui diminue. Le temps passé par la cavité sur ces maxima est plus grand, ce qui se traduit par un signal optique plus important sur la CCD. L'écart spectral entre les maxima est donc égal à deux fois l'amplitude du signal, ce qui donne directement l'équivalent spectral de l'amplitude de modulation de la cavité.

Plus précisément, la longueur de la cavité modulée s'exprime comme

$$L(t) = L_0 + L_a \sin(2\pi ft), \quad (3.5.1)$$

avec $f = 72$ Hz la fréquence de modulation, L_a l'amplitude de modulation qui est inconnue et L_0 la longueur initiale de la cavité. La transmission de la cavité modulée s'écrit

$$T_{cav}(t) = \frac{1}{1 + F \sin^2(k(L_0 + L_a \sin(2\pi ft)))} = \frac{1}{1 + F \sin^2(k \frac{p}{2} (\lambda_0 + \lambda_a \sin(2\pi ft)))}, \quad (3.5.2)$$

grâce aux conditions de résonance d'une cavité Fabry-Pérot $L = p\lambda_p/2$. Le spectre enregistré de la transmission de la cavité excitée par une lampe blanche est la moyenne temporelle $\langle T_{cav} \rangle = \frac{1}{T} \int T_{cav}(t) dt$. Cette dernière est utilisée comme fonction d'ajustement de la transmission de la cavité, figure 3.5.4.(b), afin de déterminer précisément l'amplitude spectrale de modulation λ_a .

La figure 3.5.4 montre bien que lorsque la cavité est résonnante avec $\lambda_{exc} = 1.31 \mu\text{m}$, le signal de modulation est linéaire, et il vaut alors

$$\lambda_0 + \lambda_a \sin(2\pi ft) \simeq \lambda_0 + \lambda_a 2\pi ft, \quad (3.5.3)$$

ce qui permet d'obtenir une relation linéaire entre un signal temporel et un signal spectral.

Si on injecte désormais un laser monochromatique à $\lambda_{exc} = 1.31 \mu\text{m}$ en modulant la cavité comme sur la figure 3.5.4 et que la transmission de la cavité est enregistré en fonction du temps, alors le signal typique obtenu est le même qu'en figure 3.5.3. La largeur du pic de cavité Δt est mesurée avec le signal temporel de la photodiode qui est reliée à la largeur spectrale du pic de cavité $\Delta \lambda_p$ par

$$\Delta \lambda_p = \lambda_a 2\pi f \Delta t. \quad (3.5.4)$$

Les finesses obtenues en fonction du volume de mode sont répertoriées dans le tableau suivant. Étonnamment, la finesse n'est pas constante avec le mode de la cavité ce qui peut indiquer soit une erreur dans l'estimation de la finesse soit des pertes par débordement à mesure que la longueur de cavité augmente. Pour confirmer cette observation, nous réalisons une contre-mesure du facteur de qualité avec la mesure du temps de stockage des photons dans la cavité.

p	6	7	8	9
\mathcal{F}	3700 ± 250	3400 ± 250	2500 ± 200	2000 ± 200

Figure 3.5.5: Mesure de finesse en fonction du mode de la cavité.

Temps de stockage des photons dans la cavité Une autre méthode pour mesurer la finesse est la mesure des temps de stockage dans une cavité vide, noté $\tau_{cav} = \frac{Q_{cav}}{2\pi\nu_p}$. La population d'une cavité vide, notée N_{cav} , dans laquelle sont injectés des photons initialement, suit l'équation de population

$$\frac{dN_{cav}}{dt} = -\kappa N_{cav} \quad \text{d'où} \quad N_{cav}(t) = Ae^{-t/\tau_{cav}}, \quad (3.5.5)$$

où $\kappa = 1/\tau_{cav}$ représente le taux de fuite des photons hors de la cavité, donc les pertes de la cavité, et A une constante qui dépend des conditions initiales. Mesurer le flux de photons en sortie de la cavité dans le temps après une excitation impulsionnelle permet donc de remonter au temps de stockage des photons dans la cavité puis au facteur de qualité de la cavité.

Pour mesurer ce temps de déclin, des détecteurs rapides sont nécessaires. Ici les détecteurs utilisés sont des détecteurs de photons uniques supraconducteurs déjà présentés au chapitre 2. Le principe de mesure de temps de déclin a également déjà été présenté au chapitre 2. Comme déjà discuté, ces détecteurs possèdent une réponse instrumentale, $R_{SSPD}(t)$, qui a été caractérisée précédemment, de sorte que le signal obtenu en sortie de la cavité est une convolution,

$$S_{cav}(t) = (N_{cav} * R_{SSPD})(t). \quad (3.5.6)$$

Le laser impulsionnel utilisé pour exciter la cavité est un supercontinuum impulsionnel Fianium SC-400, de durée d'impulsion 8.8 ps sur sa longueur d'onde fondamentale à 1064 nm. Ce laser couvre la gamme 400 nm - 2000 nm et est soigneusement filtré par un monochromateur pour sélectionner spectralement la longueur d'onde sur une gamme de ± 2 nm. Les durées d'impulsions pour les longueurs d'onde entre 1.3 μm et 1.5 μm sont plus grandes que 8.8 ps et doivent être prises en compte dans le signal mesuré, qui s'écrit alors

$$S_{cav}(t) = (N_{cav} * R_{SSPD} * R_{exc})(t). \quad (3.5.7)$$

Pour mesurer N_{cav} , deux mesures sont donc nécessaires à une longueur d'onde donnée: une mesure de calibration pour obtenir la réponse temporelle de $(R_{SSPD} * R_{exc})(t)$ faite en injectant le laser fortement atténué directement sur les SSPD, puis la mesure en cavité à proprement parlé. Un exemple de ces deux mesures est montré en figure 3.5.6, à $\lambda_{exc} = 1.31 \mu\text{m}$. La courbe noire correspond au signal de calibration et la courbe bleue au signal $S_{cav}(t)$. La courbe rouge est l'ajustement de $S_{cav}(t)$ pour extraire le temps de

vie $\tau_{cav} = 14.7$ ps.

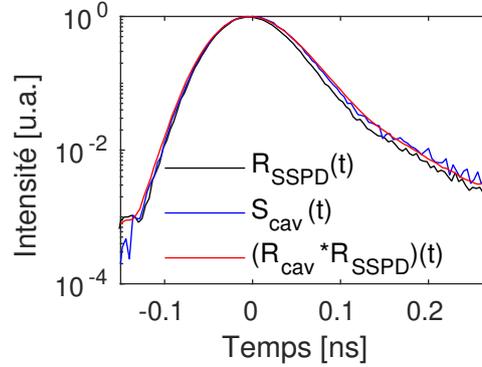


Figure 3.5.6: Réponse impulsionnelle de la cavité $S_{cav}(t)$ (bleue), comparée à la réponse $R_{SSPD}(t)$ (noire), et au modèle $(R_{cav} * R_{SSPD})(t)$ avec τ_{cav} comme paramètre libre. Mesure réalisée pour $\lambda_{exc} = 1310$ nm, au mode de cavité $p = 6$. La fenêtre temporelle a été volontairement agrandie pour mieux voir les petites variations des temps de stockage des photons dans la cavité.

Comparaison des mesures de facteurs de qualité Cette même mesure a été répétée pour différents modes p . Les temps de stockage obtenus sont répertoriés dans le tableau 3.5.1 avec les facteurs de qualités associés. Ils sont comparés aux facteurs de qualité déduits par la méthode de modulation de la cavité à $1.31\mu\text{m}$ qui a permis d'extraire la largeur des pics de cavité $\Delta\lambda_p$.

	p	6	7	8	9
Temps de stockage	τ_{cav} (ps)	14.7 ± 0.3	16.9 ± 0.2	12.5 ± 0.9	12.1 ± 0.9
	$Q_{cav} = 2\pi\nu_p\tau_{cav} (\times 10^4)$	2.10 ± 0.04	2.41 ± 0.03	1.79 ± 0.13	1.73 ± 0.13
Modulation	$\Delta\lambda_p$ (pm)	73 ± 8	62 ± 6	78 ± 7	79 ± 6
	$Q_{cav} = \lambda_0 / \Delta\lambda_p = p\mathcal{F} (\times 10^4)$	1.80 ± 0.19	2.12 ± 0.19	1.67 ± 0.15	1.66 ± 0.13
Simulation	$Q_{cav} (\times 10^4)$	5.69	4.92	6.02	5.45

Table 3.5.1: Comparaison des facteurs de qualité de la cavité pour différents modes déduits par la mesure de la largeur des pics de cavité en transmission en modulant la cavité et par la mesure de la réponse temporelle de la cavité, pour les différents modes p de la cavité, à $\lambda_{exc} = 1310$ nm.

Les mesures des facteurs de qualité obtenus en mesurant les temps de stockage des photons dans la cavité ou en modulant la cavité sont cohérentes et donc représentatives de la cavité. On note cependant deux choses curieuses. D'une part, les facteurs de qualité sont à peu près constants avec le mode de cavité, alors qu'ils devraient en théorie avoir un comportement linéaire car $Q_{cav} = p\mathcal{F}$. Cependant les simulations numériques en éléments

finis montrent également ce comportement ce qui est imputé à des pertes plus importantes à mesure que la longueur de cavité augmente, ce que nous verrons dans la section suivante. D'autre part, les deux mesures de facteurs de qualité obtenus sont trois fois inférieurs aux simulations, ce qui semble indiquer la présence de pertes sèches.

3.5.2 Pertes sèches

Nous avons cherché à comprendre l'origine de la chute de facteur de qualité entre les simulations et les données expérimentales. Pour cela nous nous intéressons aux pertes d'une cavité Fabry-Pérot. La finesse d'une cavité optique peut s'exprimer en fonction des pertes de chaque miroir $P_i = 1 - R_i = T_i + A_i + D_i$, avec A_i (respectivement T_i et D_i) les pertes par absorption (transmission et diffusion), et R_i le coefficient de réflexion du miroir. La finesse s'écrit en fonction de ces pertes comme

$$\mathcal{F} = \frac{2\pi}{P_{tot}} = \frac{2\pi}{T_1 + P_{sèches,1} + T_2 + P_{sèches,2}}. \quad (3.5.8)$$

Les pertes par transmission sont celles que nous avons cherché à optimiser dans la section 3.4.1.4. Ce que nous appelons "pertes sèches" sont toutes les pertes non liées à la transmission du miroir de Bragg. Elles englobent des pertes par débordement dues à la taille finie du miroir concave, des pertes liées à l'échantillon lui-même ou des pertes liées à la rugosité du miroir concave. Ces trois sources de pertes sont explorées et leurs contributions respectives sont estimées pour expliquer l'abaissement de finesse observé.

3.5.2.1 Miroir de taille finie

Le mode de cavité n'est stable que si $L_{air} < \mathcal{R}$ (section 3.3.1). Sans celle-ci, une partie du faisceau n'est pas refocalisé entièrement dans le miroir concave après un aller-retour et fuit hors de la cavité engendrant des pertes latérales. La finesse chute alors. La limite de stabilité présentée plus tôt ne prend pas en compte tous les paramètres de la structure. Dans le cas des micro-miroirs, ces pertes latérales sont déterminées majoritairement par le diamètre, et s'expriment comme :

$$P_{latérales} \simeq \exp\left(-2\left(\frac{D}{2w(L)}\right)^2\right), \quad (3.5.9)$$

La finesse théorique avec ces pertes a été représentée en figure 3.5.7 en fonction de la longueur de la cavité géométrique L_{air} pour une longueur d'onde $\lambda = 1310$ nm et un diamètre typique de 11 μm . La finesse chute de 50% pour une longueur $L_{air} = 10$ μm , soit pour le mode $p=12$ à $\lambda = 1310$ nm. Ce type de pertes n'est donc important qu'à

grande longueur de cavité et n'influe à priori pas sur nos expériences réalisées au mode $p < 9$.

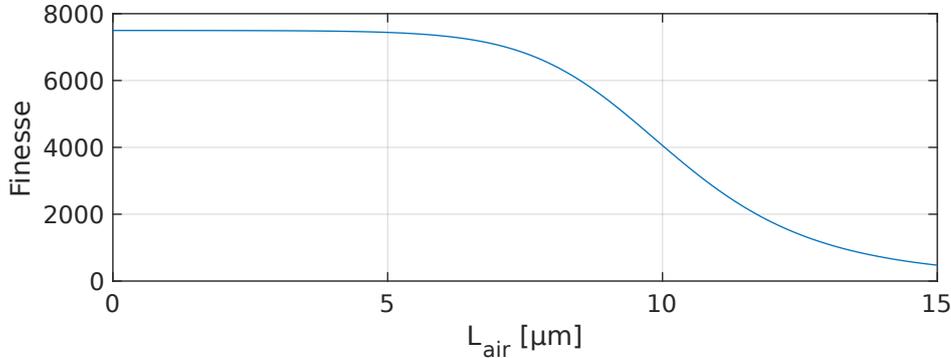


Figure 3.5.7: Variation de la finesse avec les pertes latérales en fonction de la longueur de cavité géométrique L_{air} .

Pour mieux nous rendre compte de ces pertes, nous avons simulé le module du champ électrique dans les miroirs en prenant en compte l'épointage donné en figure 3.4.1.3, pour chaque mode p résonnant à $\lambda = 1.31 \mu\text{m}$. Un exemple de simulation est donné en figure 3.5.8.(a) en coupe suivant z pour un mode résonnant à $\lambda_{exc} = 1310 \text{ nm}$, à $p = 6$. Les lignes noires représentent les variations d'indice optique, dont les valeurs sont données par le constructeur et montrent la géométrie de la fibre en symétrie radiale introduite dans la simulation. La géométrie de la fibre usinée a été obtenue par ajustement polynomiale du profil AFM de la fibre comme représenté en figure 3.4.1.3. On observe ainsi pour $r < 10 \mu\text{m}$ le plateau et la dépression de la fibre ainsi que l'épointage pour $r > 10 \mu\text{m}$. De plus, les différences d'indice entre le cœur de la fibre ($r < 5 \mu\text{m}$) et son cladding ($r > 5 \mu\text{m}$) ont été introduites.

La simulation calcule la norme du champ électrique $|\mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{z})|$ dans le système défini par l'utilisateur. De cette simulation, le volume effectif peut être calculé comme

$$V_{eff} = \frac{2\pi \int |nE(r)|^2 r dr dz}{\max(|nE(r)|^2)}. \quad (3.5.10)$$

Sur la figure 3.5.8.(a), l'échelle de $|E|$ a été limitée à $2 \cdot 10^{-2}$ maximum pour pouvoir observer les canaux de fuites du champ électrique. On observe sur la figure 3.5.8.(a) que le champ fuyant par le substrat se trouve dans un cône bien défini dont l'angle de sortie vaut entre 10° et 12° maximum. Le champ fuyant du côté de la fibre usinée ne présente pas un cône bien net. On remarque notamment qu'une bonne partie du champ n'est pas couplé au cœur et se perd dans le cladding. Enfin, on observe un champ fuyant radialement au niveau de l'épointage de la fibre, indiqué par la flèche verte sur la figure 3.5.8.(a).

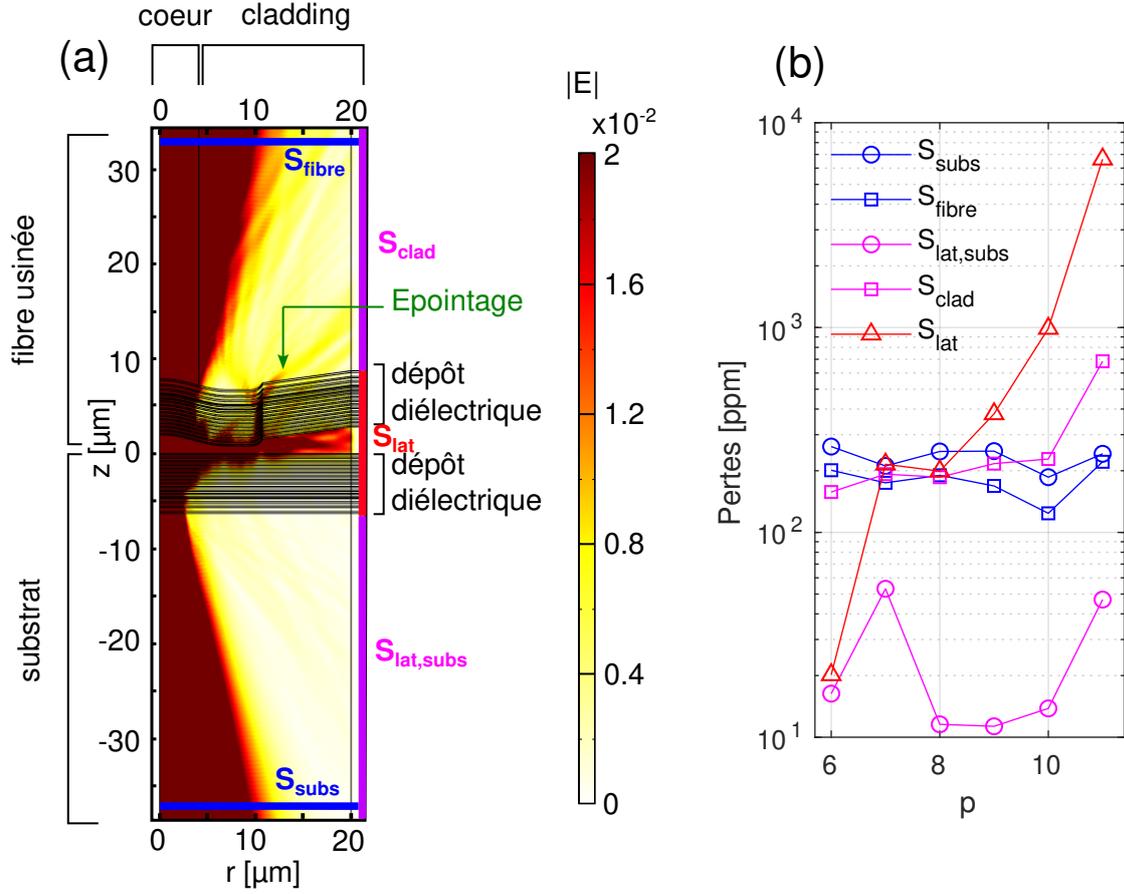


Figure 3.5.8: Simulation du champ électrique dans la structure en symétrie radiale (a). L'échelle de couleur a été saturée à $2 \cdot 10^{-2}$ pour observer les canaux de fuites du champ électrique. Le maximum d'amplitude du champ atteint 58 en unité arbitraire.

Plus quantitativement, les taux de pertes, α_i , sont définis comme la puissance moyenne du champ s'échappant à travers une surface S_i considérée divisée par l'énergie électromagnétique totale stockée dans le système,

$$\alpha_i = \frac{\int_{S_i} \vec{\Pi} \cdot d\vec{S}}{\iiint u_{em} dV}, \quad (3.5.11)$$

où $\int_{S_i} \vec{\Pi} \cdot d\vec{S}$ est l'intégrale du vecteur de Poynting passant à travers la surface S_i , u_{em} est la densité d'énergie d'électromagnétique intégrée sur tout le volume V du système {fibre + substrat}. Les surfaces S_i considérées sont S_{subs} , S_{fibre} , S_{clad} , $S_{lat,subs}$ et S_{lat} comme définis sur la figure 3.5.8.(a). Les surfaces S_{subs} et S_{fibre} conduisent aux pertes utiles et les autres aux pertes sèches. Pour éviter de prendre en compte dans la surface S_{fibre} du champ qui devrait être perdu au travers de la surface S_{clad} , les pertes dans la partie fibre usinée sont calculées à $z = 160 \mu\text{m}$. De même pour les pertes dans le substrat, où les

pertes par la surface S_{subs} sont calculées à $z = -80 \mu\text{m}$. Les surfaces S_{lat} , S_{clad} et $S_{lat,subs}$ sont adaptées en conséquence. Les pertes α_i obtenues en partie par million (ppm) sont calculées pour chaque mode p et tracées en figure 3.5.8.(b) en fonction de celui-ci.

On observe sur les simulations numériques que des pertes latérales par S_{lat} augmentent à mesure que la longueur de cavité s'allonge, ce qui contribue à abaisser progressivement le facteur de qualité, le rendant quasiment constant sur les modes $p = 6$ à 9. On observe également que ces pertes latérales deviennent encore plus importantes pour $p > 9$ et abaissent dramatiquement le facteur de qualité. Les pertes dans le cladding de la fibre, par la surface S_{clad} , sont aussi importantes que les pertes utiles à travers S_{subs} et sont certainement imputable au rayon de courbure de la dépression qui change les conditions de couplage du mode de cavité au mode de la fibre. Au contraire, les pertes latérales au niveau du substrat sont négligeables.

On peut ainsi définir des probabilités de collection de photons par le substrat et par la fibre qui sont définis comme les pertes utiles divisées par la somme des pertes. Ces probabilités varient avec le mode de cavité. Elles sont répertoriées dans le tableau suivant.

	6	7	8	9	10	11
$\alpha_{subs}/\sum_i \alpha_i$	30.6%	20.6%	22.8%	16.4%	8.0%	2.8%
$\alpha_{fibre}/\sum_i \alpha_i$	39.9%	24.9%	29.7%	24.3%	12.1%	3.1%

Table 3.5.2: Probabilités de collection des photons par la fibre usinée ou par le substrat.

Les pertes par débordements proviennent donc à la fois de la taille finie du miroir mais également de la géométrie de la fibre. Il est très probable que l'épointage conduise à des pertes latérales plus importantes que si elles étaient non épointées. Nous avons été surpris de l'importance des pertes par le cladding de la fibre usinée. 50% des photons fuyant par la fibre sont perdus dans le cladding. S'il s'avère que le rayon de courbure de la dépression concave est effectivement responsable de ces pertes, il faudra imaginer de nouvelles structures sur fibre pour les limiter sans pour autant perdre en couplage lumière-matière, ce qui constitue un réel défi technologique.

3.5.2.2 Pertes optiques dans l'échantillon

Nous souhaitons caractériser les pertes optiques provenant de l'échantillon. Pour cela nous comparons les transmissions d'un miroir de Bragg nu et d'un miroir de Bragg sur lequel a été déposé un échantillon pour une longueur d'onde fixée.

Selon l'entreprise Laseroptik qui a réalisé les dépôts des couches diélectriques, les pertes du miroir plan liée à la transmission sont théoriquement de 600 ppm (parties par millions)

à 1310 nm, auxquelles s'ajoutent des pertes par absorption des couches diélectriques. Ces dernières pertes ont été estimées inférieures à 100 ppm. Pour confirmer cette hypothèse, une mesure en transmission sur un miroir plan a été réalisée à $\lambda_{exc} = 1310$ nm en mesurant les intensités du faisceau laser avant et après le miroir nu grâce à une photodiode. La transmission mesurée est $T_{nu,ex} = 586 \pm 18$ ppm ce qui conforme aux simulations réalisées par le constructeur.

Cependant une comparaison des pertes entre un miroir nu et un miroir avec dépôt peut être réalisée. La mesure de transmission est donc réalisée sur un miroir de Bragg sur lequel a été déposé des SWCNT dans une couche de 150 nm polystyrène environ. La transmission de ce système vaut $T_{dépôt,ex} = 278 \pm 2$ ppm contre une valeur théorique de $T_{dépôt,th} = 412$ ppm. En effet la couche de polystyrène induit un coefficient de réflexion plus grand à 1310 nm comme le montre la figure 3.4.9. La différence entre les transmissions calculées et mesurées peut être due à une mauvaise estimation de l'épaisseur du dépôt ou à des pertes par diffusion/absorption. Une mesure en réflexion du miroir avec dépôt a été réalisée pour en déduire les pertes résiduelles :

$$P_{dépôt} = T_{nu} + R_{nu} - (T_{dépôt} - R_{dépôt}), \quad (3.5.12)$$

Cette étude a été réalisée par Théo Claude, doctorant précédent sur 12 mesures de l'intensité réfléchie, en alternant les miroirs. Une dérive temporelle de l'intensité du laser a été prise en compte et modélisée par une fonction affine. Il résulte de cette étude que le miroir avec dépôt est moins réfléchissant que le miroir nu, $R_{dépôt} - R_{nu} \simeq 720 \pm 270$ ppm. D'où des pertes liés au dépôt $P_{dépôt} = 1028 \pm 271$ ppm, soit une division de la finesse par 2.

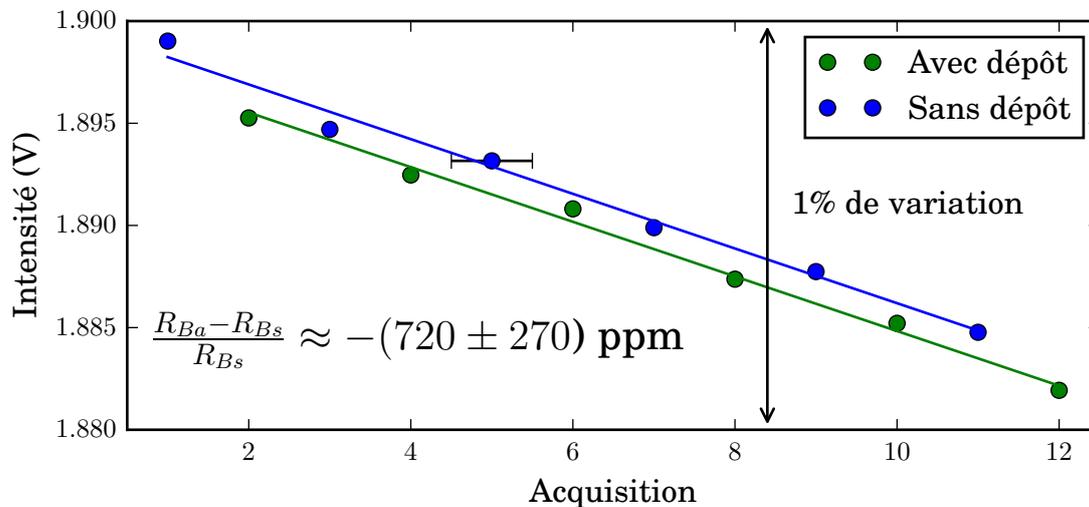


Figure 3.5.9: Intensité réfléchie par les miroirs avec et sans dépôt en fonction de l'ordre d'acquisition des données. L'incertitude sur les abscisses est choisie égale à la durée moyenne d'une mesure. Tirée de [Théo].

Le dépôt de SWCNT en matrice de polystyrène étudié ici a été réalisé par l'équipe de Los Alamos et l'accent a été mis sur la qualité d'émission de nanotubes et non sur la qualité du dépôt, ni sur sa rugosité. Cependant lors de la thèse d'Adrien Jeantet, les échantillons étaient réalisés sur place, en salle blanche, en contrôlant l'épaisseur et la rugosité, présentaient peu de pertes additionnelles si bien que les finesses mesurées étaient égales aux finesses simulées. La présence d'une couche de polystyrène mal maîtrisée semble donc être partiellement responsable de la chute de finesse observée.

3.5.2.3 Diffusion du micro-miroir

Les pertes par diffusion sont dues à la rugosité des miroirs. Des aspérités de taille inférieures à la longueur d'onde diffractent la lumière et peuvent éjecter les photons hors de la cavité. Cette rugosité de surface contribue à des pertes exprimées comme :

$$P_{\text{rugosité}} = \left(\frac{4\pi\sigma_{\text{RMS}}}{\lambda} \right)^2, \quad (3.5.13)$$

où σ_{RMS} représente la variation de hauteur quadratique moyenne, tant que ces variations restent inférieures à λ . La fonte de la silice par le laser CO_2 tend à lisser les surfaces grâce à la tension de surface et conduit à une rugosité typique de 0.2nm. Les pertes par rugosité sont alors négligeables devant les pertes par transmission.

Une source de rugosité a été déjà abordée dans la section 3.4.1.3 et provient de l'épointage de la fibre. Créer d'abord la dépression puis épointer la fibre amène de la

rugosité dans le miroir concave par redépôt de la silice évaporée sur la surface. Au cours de ma thèse j'ai menée une étude d'optimisation du procédé de fabrication pour réduire la rugosité, tout en conservant l'épointage et les tailles caractéristiques de la dépression. Une étude systématique de la surface par microscope à force atomique (AFM) a été réalisée sur une fibre cuivre pour les différentes procédures testées. Les états de surface ont été vérifiés sur une région de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ centré à peu près sur la dépression (à $\pm 1 \mu\text{m}$) à une vitesse de $2.5 \mu\text{m/s}$. La précision en hauteur est d'environ 0.1 nm et l'échelle de couleur a été imposée entre -5 nm et 5 nm . L'information importante étant la déviation quadratique moyenne, l'arrière-plan a été retiré en post-analyse.

Quatre états de surface sont présentés en figure 3.5.10 pour une fibre simplement clivée (figure 3.5.10.(a)), pour une fibre ayant subi la procédure {dépression + épointage} (figure 3.5.10.(b)), pour une fibre ayant subi juste l'épointage en cours d'optimisation (figure 3.5.10.(c)) et pour une fibre ayant subi la procédure {épointage + dépression} optimisée (figure 3.5.10.(d)). La surface de la figure 3.5.10.(c) est un plateau créé défini par l'épointage comme décrit dans la section 3.4.1.3.

L'état de surface en figure 3.5.10.(b) est l'état de surface typique des fibres réalisées par mon prédécesseur. Elles présentaient une rugosité de surface entre 3 nm et 5 nm , ce qui conduit à des pertes de 800 ppm à 3000 ppm pour $\lambda = 1310 \text{ nm}$, tandis qu'une rugosité inférieure à 1 nm présente des pertes inférieures à 100 ppm et sont donc négligeables devant les pertes par transmission $\sim 1000 \text{ ppm}$. En figure 3.5.11 la chute de finesse a été représentée en fonction de la rugosité de surface, en supposant qu'elle est la seule source de pertes. Afin de conserver la finesse la plus grande possible, il faut donc que la rugosité soit inférieure à 1 nm .

L'optimisation expérimentale a été réalisée en diminuant les temps d'exposition du laser CO_2 proche des bords de la fibre, où l'évaporation de silice est plus importante. Le laser a également été défocalisé afin de répartir l'énergie du faisceau et adoucir l'évaporation. Un état de surface pour un épointage en cours d'optimisation est présenté en figure 3.5.10.(c). Il peut être comparé à l'état de surface 3.5.10.(b) puisque la dépression de cette dernière a été réalisée avant épointage. La granularité de surface est réduite en 3.5.10.(c) par rapport à 3.5.10.(b). Étonnamment il est possible de réaliser une dépression avec très peu de rugosité sur la surface 3.5.10.(c). Il est possible que la réduction de granularité permette son évaporation et donc d'obtenir des rugosités proche de celle de la silice fondue, comme le montre la figure 3.5.10.(d) après un épointage optimisé.

La fibre utilisée dans ma thèse et dont les facteurs de qualité sont donnés au tableau 3.5.1 a été fabriquée avec le procédé d'optimisation que j'ai mis en place. Le travail d'optimisation réalisé ici est une avancée technologique importante dans le contrôle de la

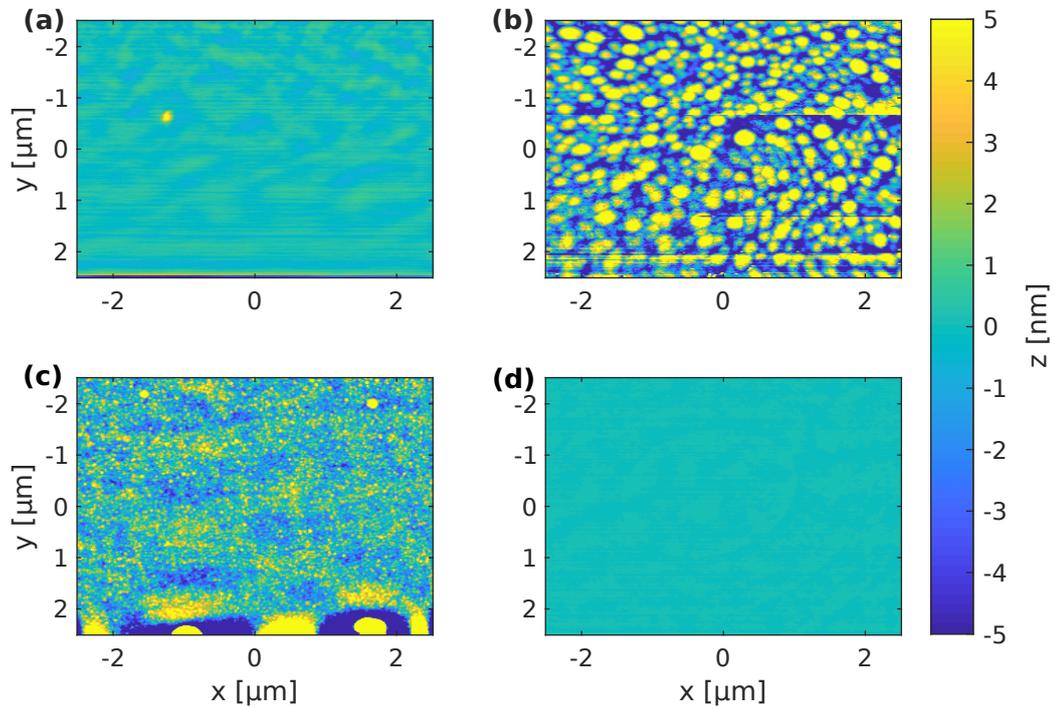


Figure 3.5.10: Etat de surface pour (a) une fibre clivée, (b) une fibre ayant subi la procédure {dépression + époutage}, (c) une fibre ayant subi juste l'époutage en cours d'optimisation, et (d) une fibre ayant subi la procédure {époutage+dépression} optimisée. L'échelle de couleur en z a été imposée entre -10 et 10 nm pour mieux comparer les cartes. Les rugosités quadratiques moyennes sont de $\sigma_{\text{RMS},a} = 0.2$ nm, $\sigma_{\text{RMS},b} = 4.5$ nm $\sigma_{\text{RMS},c} = 1.8$ nm, $\sigma_{\text{RMS},d} = 0.2$ nm.

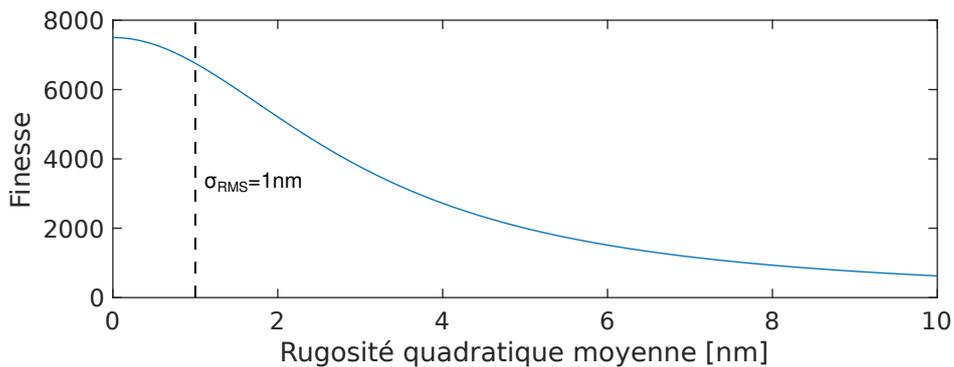


Figure 3.5.11: Finesse en fonction de la rugosité quadratique moyenne de surface.

qualité des micro-cavités. Ainsi un facteur 5 a pu être retrouvé entre les deux générations de fibres.

3.5.2.4 Conclusion

Les origines des pertes additionnelles peuvent donc provenir de la taille finie du miroir, de l'échantillon ou de la rugosité de l'échantillon, ou de celle du micro-miroir. Des simulations numériques ont permis de mettre en évidence la présence de pertes latérales liées au plateau de taille finie, ce qui explique la constance du facteur de qualité pour les modes $p < 9$. Nous avons aussi exploré les raisons pouvant expliquer la baisse du facteur de qualité provenant soit de la diffusion de photon par l'échantillon ou le micro-miroir soit par l'absorption de la matrice de polystyrène. Cependant, la rugosité de l'échantillon et du micro-miroir sont désormais maîtrisés et leurs contributions aux pertes sont quasiment négligeables.

Une origine possible sur ces pertes peut provenir du dépôt de couches diélectriques sur la fibre usinée. En effet une fibre épointée offre un plateau de $20\mu\text{m}$ sur lequel se déposent les couches diélectriques. Or les fabricants avec qui nous avons échangé sont méfiants quant aux conditions aux limites que cela implique et restent précautionneux quant aux coefficients de réflexion qu'on peut atteindre.

Dans ce qui suit, nous considérons donc simplement que l'abaissement du facteur de qualité mesuré expérimentalement par rapport à celui simulé est uniquement lié à des pertes sèches qui s'additionnent aux pertes en transmission et par débordement que nous avons simulé.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les notions théoriques du couplage lumière-matière pour un système à deux niveaux idéal puis pour un atome artificiel soumis au déphasage pur, avant de faire un bref état de l'art sur les différentes cavités existantes qui ont été utilisés avec différents émetteurs dont les nanotubes de carbone. Puis nous avons introduit la physique des cavités Fabry-Pérot avant de nous intéresser plus particulièrement au procédé de fabrication par ablation CO_2 de micro-cavités plano-concaves Fabry-Pérot au sommet d'une fibre optique. Les dépôts par couches diélectriques ont ensuite été présentés pour atteindre des facteurs de qualité théoriques de 60000 et des volumes de mode minimaux de $2\lambda^3$.

Une fois les cavités fibrées réalisées, la finesse a été mesurée d'abord sur une plateforme de test que j'ai construite, puis après son installation dans le cryostat. Deux méthodes de mesure de la finesse ont été présentées et sont cohérentes entre elles, conduisant à des facteurs de qualité de 20000. Enfin, nous avons cherché d'où provenait ces éventuelles

pertes sans pouvoir conclure définitivement.

Chapter 4

Couplage d'un émetteur avec la cavité fibrée

Contents

4.1	Passage d'espace libre à cavité	186
4.1.1	Lentille percée	187
4.1.2	Collage de la fibre usinée dans la lentille percée	188
4.1.3	Dispositif à l'intérieur du cryostat	191
4.1.4	Dispositif optique	193
4.1.4.1	Excitation	193
4.1.4.2	Collection et détection en cavité	193
4.1.4.3	Efficacités de collection	194
4.1.5	Vibrations mécaniques	196
4.1.5.1	Caractérisation mécanique du système	197
4.1.5.2	Stabilisation passive	200
4.2	Effets de couplage	202
4.2.1	Passage en cavité	202
4.2.2	Mesure du facteur de Purcell	203
4.2.2.1	Comparaison des flux de photons	204
4.2.2.2	Comparaison des temps de vie	209
4.2.2.3	Discussion	215
4.2.3	Couplage des phonons à la cavité	217
4.2.3.1	Observations expérimentales	218
4.2.3.2	Modélisation	222

4.2.3.3	Discussion	223
4.3	Source de photons uniques	226
4.3.1	Corrélation d'intensité du second ordre	226
4.3.2	Interféromètre de Handbury-Brown et Twiss (HBT)	228
4.3.2.1	HBT sous excitation impulsionnelle	229
4.3.2.2	HBT sous excitation continue	230

Une telle comparaison nécessite la mise en place d'une cavité ouverte couplée à un microscope confocal pour l'étude en espace libre. Ce dispositif qui a été développé au sein de notre équipe possède une grande souplesse en permettant l'accord spectral et spatial sur chaque nano-émetteur individuellement, mais également une répétabilité des mesures en espace libre et en cavité. Dans ce chapitre, je présenterai le dispositif expérimental qui permet d'étudier les propriétés optiques du même nano-émetteur en espace libre et en cavité. Puis je mesurerai le facteur de Purcell et le couplage lumière-matière g de deux façons: d'une part en comparant les flux, et en comparant les temps de déclin d'autre part. Enfin j'étudierai l'influence du couplage lumière-matière sur les ailes de phonons avant de démontrer l'émission de photons uniques en cavité.

4.1 Passage d'espace libre à cavité

La grande originalité de notre dispositif est sa capacité d'observer un même émetteur unique en espace libre et en cavité. Pour assurer la reproductibilité de l'ouverture-fermeture de la cavité sur le même émetteur, la fibre usinée et l'objectif du microscope confocal doivent être solidaires. Si la cavité n'était pas solidaire de l'objectif, il faudrait la déplacer latéralement sur plusieurs millimètres, ce qui réduirait la reproductibilité de la mise en cavité. Nous avons choisi de réaliser cette construction en perçant la lentille en son centre et en y collant la fibre usinée. Le perçage de la lentille, et ses performances sont décrites dans les paragraphes qui suivent. Puis le dispositif pour les études en cavité sera décrit, avant d'aborder les problèmes des vibrations d'une cavité, et les solutions apportées pour les réduire. Enfin nous verrons aussi comment ajuster l'accord spatial d'un émetteur sur le mode TEM_{00} de la cavité.

4.1.1 Lentille percée

Le perçage des lentilles est réalisé avec une micro-fraiseuse au sein de l'atelier mécanique du laboratoire par Arnaud Leclercq et Nabil Garroum. La fibre usinée avec revêtement possède un diamètre de $165\ \mu\text{m}$. Le diamètre du trou doit donc être de $200\ \mu\text{m}$ typiquement. La technique de perçage a été perfectionnée lors de la thèse de mes prédécesseurs, Théo Habrant-Claude et Adrien Jeantet, et peut être réalisée de deux manières comme représenté sur la figure 4.1.1. La première méthode consiste en un double perçage avec des forets diamantés de petits diamètres (MCDu-10-11 UKAM, $\phi_{for} = 250 - 280\ \mu\text{m}$). Cependant l'amorce du perçage sur la surface est difficile et les forets ont tendance à glisser entraînant ou un mauvais centrage ou leur casse. La seconde méthode utilise une fraise diamantée Graph'X 851-DG 0,3×2,5 Magafor de $300\ \mu\text{m}$ de diamètre. La descente de la fraise est assurée par un mouvement hélicoïdale qui permet l'abrasion de la matière. La matière étant attaquée parallèlement à la surface les risques de casse sont grandement diminués, et le centrage est mieux maîtrisé mais reste précis à la centaine de micromètres près. Les trous sont cependant d'environ $330\ \mu\text{m}$ pour les fraises contre $280\ \mu\text{m}$ en moyenne pour les forets, ce qui peut nuire au centrage ultérieure de la fibre.

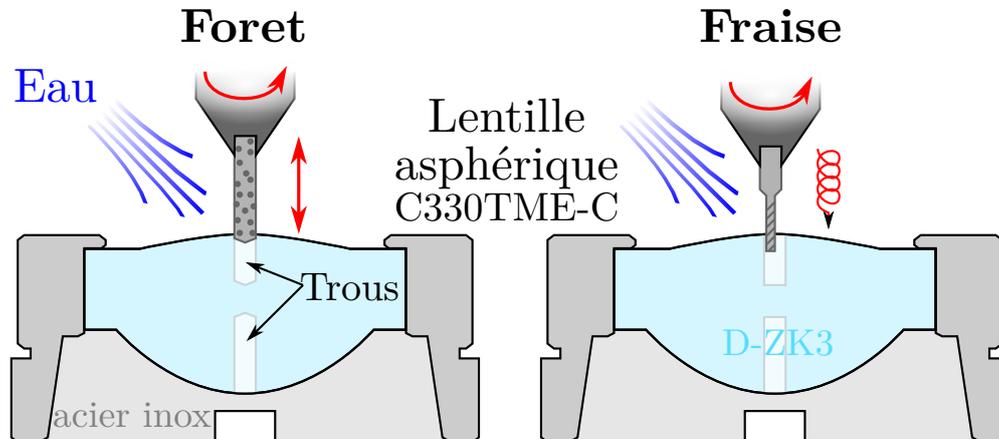


Figure 4.1.1: Schéma du perçage des lentilles. Tiré de Théo

La présence de la fibre usinée dans la lentille introduit des pertes en collection pour le microscope confocal, qui ont déjà été discutées au chapitre 2. L'efficacité de la lentille percée est estimée à 0.97. Le pouvoir de focalisation n'est *a priori* que peu affectée par le perçage car la résolution s'effectue aux grands angles.

Nous avons vérifié ensuite que les performances d'une lentille percée n'était pas trop affectées par l'usinage. Pour ce faire nous avons imagé le faisceau focalisé de la lentille percée avec un grandissement de 64 comme montré sur la figure 4.1.2.(a). L'image obtenue

est ensuite analysée numériquement. L'intensité est moyennée radialement pour faire ressortir le profil radial d'intensité. Pour une lentille non percée (4.1.2.(b)), on retrouve le profil d'Airy de l'intensité, dans le cas de la limite en diffraction. La largeur à mi-hauteur donne le waist du faisceau focalisé, et vaut dans ici $0.54 \mu\text{m}$ (taille d'un pixel = $3.45 \mu\text{m}$). Le waist théorique donné par la limite de diffraction est $0.61 \cdot \lambda / NA \simeq 0.56 \mu\text{m}$, où NA est l'ouverture numérique de la lentille C330 et vaut 0.68 et $\lambda = 632 \text{ nm}$ est la longueur d'onde du laser utilisé. Pour une lentille percée, la largeur du faisceau gaussien vaut également $0.54 \mu\text{m}$. L'essentiel de l'énergie du faisceau est donc concentré dans la même zone qu'une lentille non percée, bien que les rebonds présents indiquent une légère détérioration de la focalisation.

4.1.2 Collage de la fibre usinée dans la lentille percée

Une fibre usinée, testée et validée est ensuite collée dans une lentille percée. Comme l'axe optique sera défini par la position de la cavité il est crucial de la centrer au mieux dans la lentille. Le trou de $330 \mu\text{m}$ est centré à la main sur la lentille avec une précision de $\pm 60 \mu\text{m}$. Le diamètre de la fibre avec son revêtement est de $165 \mu\text{m}$, ce qui laisse une marge d'ajustement d'environ $80 \mu\text{m}$ pour centrer la cavité. Pour réaliser le centrage, la fibre usinée est introduite dans la lentille percée par son côté non usiné et maintenue dans une rainure en "V" de $100 \mu\text{m}$ de large et montée sur une platine micrométrique tri-dimensionnel, comme schématisé sur la figure 4.1.3.(a).

Le centrage de la fibre est observé via un système optique de grandissement 4.5 couplé à une caméra CCD. La fibre usinée doit dépasser de la lentille de $300 \mu\text{m}$ à $500 \mu\text{m}$ afin de s'assurer que la monture de la lentille percée ne bloquera pas la fermeture de la cavité dans le cryostat. Cette contrainte impose une profondeur de champ de travail pour visualiser à la fois le trou et le sommet de la fibre, et donc limite le grandissement utile. En pratique la dépression est à peine résolue au grandissement de travail. La précision de centrage de la cavité dans la lentille est estimée à $50 \mu\text{m}$ environ.

Le collage s'effectue à l'aide d'une colle radicalaire (Dymax) polymérisée sous rayonnement ultraviolet. La fibre est sortie d'environ 1 mm et une goutte de colle est déposée sur le revêtement (Fig.4.1.3(b)). Puis elle est tirée vers la lentille de sorte que la colle remplisse entièrement le trou. Généralement le procédé est répété deux à trois fois jusqu'à ce que le surplus de colle crée un petit ménisque sur la surface de la lentille (Fig.4.1.3(b)). La fibre est ensuite centrée grâce à la platine tri-dimensionnelle avant que la colle ne soit polymérisée sous excitation ultraviolet ($\lambda = 460 \text{ nm}$) pendant 3 min à 5 min.

La fibre une fois collée est enfin soudée à une fibre monomode SMF28 ($1260 \text{ nm} - 1650$

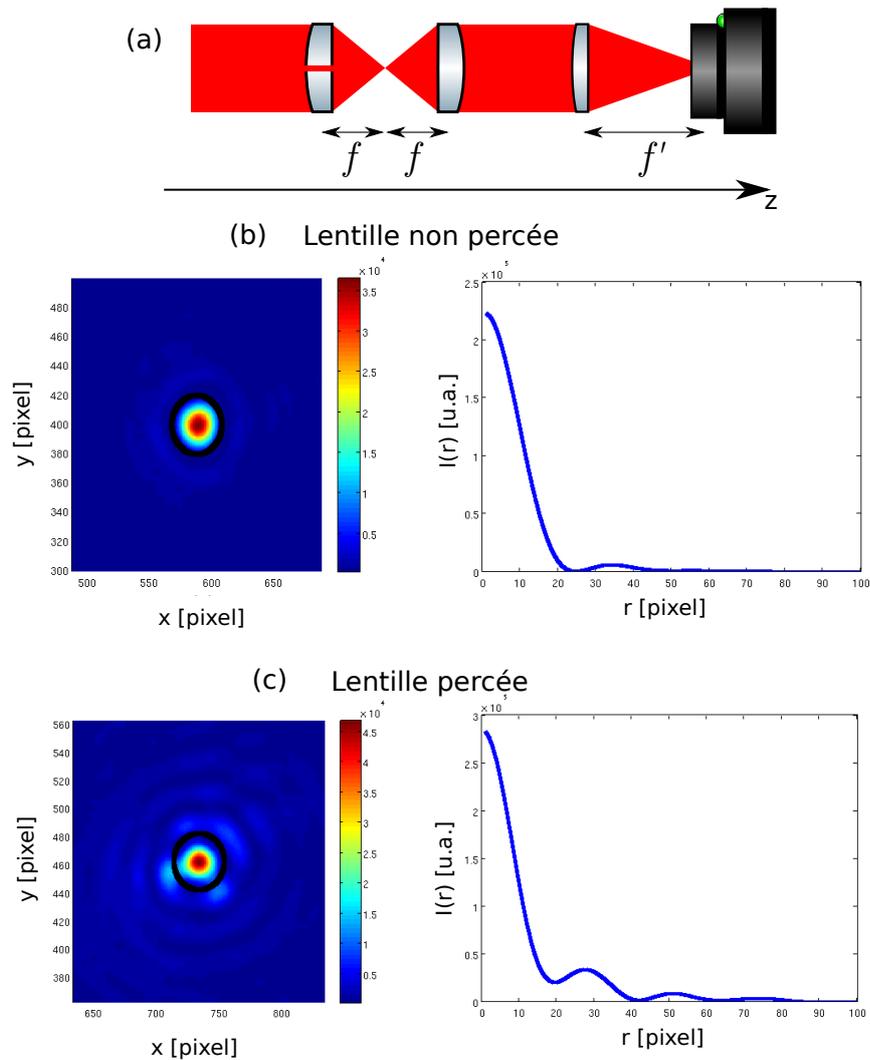


Figure 4.1.2: Comparaison des performances d'une lentille C330TME-C percée et non percée. (a) Schéma de la plateforme de test ($\lambda = 632 \text{ nm}$). Le faisceau focalisé par la lentille testée est collimaté par une lentille C330-C non percée et projeté sur une caméra avec une lentille de focale 200 mm. Le grandissement est de 64. Les pixels de la caméra font typiquement $3.45 \text{ }\mu\text{m}$ de large. (b,c) Profils d'intensité observés à la webcam et projection radiale des intensités.

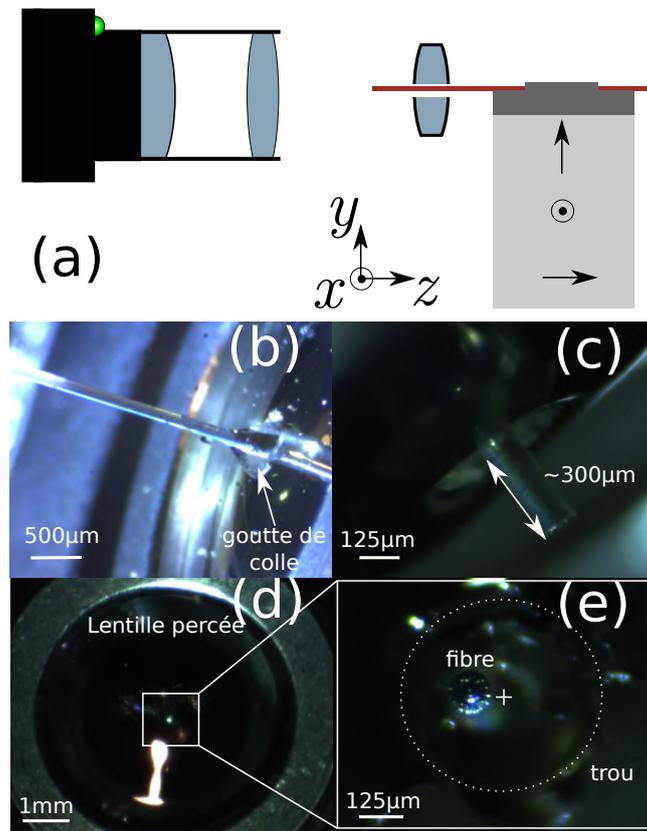


Figure 4.1.3: Collage de la fibre usinée dans la lentille percée. Le centrage de la fibre dans la lentille percée est réalisé grâce à une platine tridimensionnelle et observé avec une caméra (a). La fibre est sortie de la lentille et une goutte de colle est déposée sur sa base (b), avant d'être rentrée jusqu'à environ 300 µm (c). Vue de face de la lentille percée avec la fibre sans grandissement (d) et avec grandissement de 2 (e). Le diamètre du trou peut être estimé à 500 µm avec (c,e).

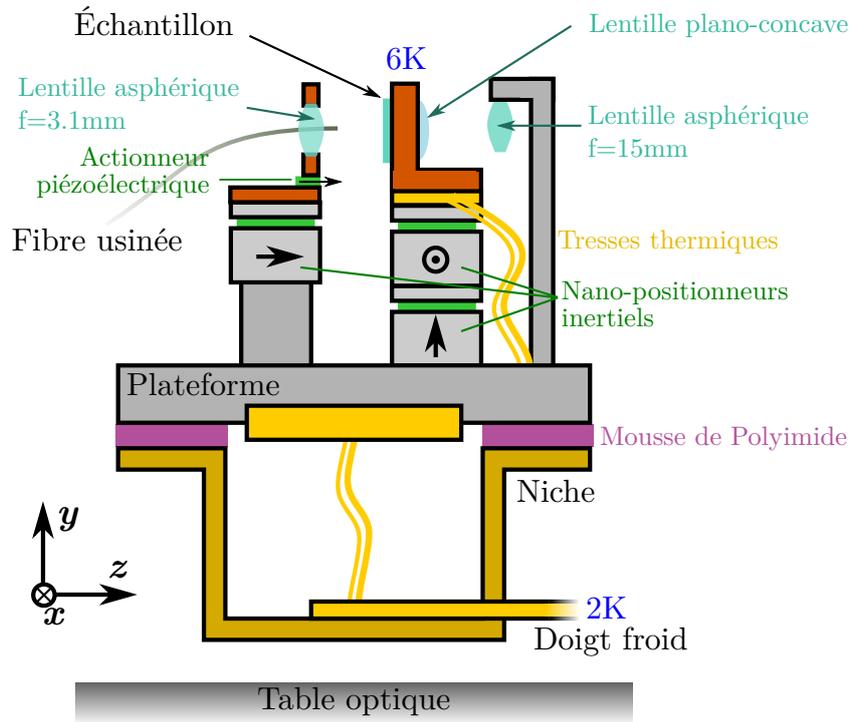


Figure 4.1.4: Schéma du dispositif expérimental dans le cryostat.

nm) de revêtement acrylate avec des pertes inférieures à 0.1 dB de sorte à rendre son installation dans le cryostat plus aisée. L'autre extrémité de la fibre acrylate est collée dans une fêrule en céramique et cleavée à la main une fois le cryostat fermé.

4.1.3 Dispositif à l'intérieur du cryostat

Le cryostat utilisé est un cryostat à circuit fermé d'hélium¹ pouvant descendre à 2 K au niveau du doigt froid. Le design à l'intérieur du cryostat a été réalisé sur mesure pour réduire au mieux les vibrations en provenance de la pompe du compresseur assurant la circulation d'hélium superfluide. L'ensemble est schématisé en figure Fig.4.1.4. La plateforme sur laquelle est monté le dispositif est thermostatée à 2 K par contact avec le doigt froid, de même que la niche. La plateforme est cependant isolée mécaniquement de la niche par de la mousse de polyimide, ce qui est efficace à température ambiante mais discutable à température cryogénique.

Le dispositif est composé de deux colonnes: d'une part la lentille percée et de l'autre l'échantillon. La lentille percée avec la fibre est disposée dans un mord en cuivre et

¹Montana Instrument s50

fixé sur un nano-positionneur inertiel² permettant d'ouvrir et de fermer la cavité selon l'axe z . Entre le mord et la pièce de fixation sur le nano-positionneur, un actionneur piézoélectrique a été collé, nous permettant de moduler la longueur de cavité si besoin. Sur la seconde colonne, le porte-échantillon a été fixé sur deux nano-positionneurs inertiels permettant un déplacement dans le plan (x, y) . Le refroidissement de l'échantillon est assuré par des tresses thermiques en contact avec la plateforme, et la température sur l'échantillon est mesurée par une sonde thermo-résistive et vaut entre 6 K et 9 K.

La fibre usinée et soudée sort du cryostat par une sortie maison, développée par Pascal Morfin et composée d'une collerette en téflon et d'une bride de serrage. La fibre soudée de revêtement acrylate passe par un trou de 300 μm fait dans la collerette. Cette dernière est mise dans son pas et pressée par le vissage de la bride de serrage. La compression de la collerette vient appuyer sur la fibre acrylate, rendant ainsi étanche le cryostat, et assurant une transmission optimale de la lumière de la fibre usinée à l'extérieure du cryostat.

La comparaison des photoluminescences en espace libre et en cavité doit se faire sous la même densité d'excitation, et impose d'exciter l'émetteur à travers le substrat. En cavité, les photons de l'émetteur peuvent, eux, être extraits soit par la fibre usinée, soit par le chemin "substrat". Pour ce dernier chemin, le faisceau doit être collimaté tout en récupérant le plus grand nombre de photons. Le substrat a une épaisseur de 6.5 mm, et en prenant en compte l'encombrement stérique dans le cryostat, la lentille asphérique correspondant le mieux à nos attentes possède une focale de 15 mm et une ouverture numérique de 0.15³. L'angle maximale d'acceptance de la lentille est de $\theta_{max} = 8.6^\circ$. Or l'angle de divergence du mode TEM₀₀ de la cavité $\theta_{col} = \lambda_{col}/n\pi PS w_0 \simeq 11.3^\circ$, à $\lambda_{col} = 1.4 \mu\text{m}$, où $w_0 = 1.5 \mu\text{m}$ désigne la largeur du mode TEM₀₀ et où $n_{PS}=1.5$ désigne l'indice de réfraction du polystyrène. L'efficacité de collection vaut alors $\eta_c = 1 - \exp(-2(\theta_{max}/\theta_{col})^2) = 0.68$ théoriquement.

Pour diminuer les pertes en collection, une lentille plano-concave⁴, faisant office de lentille à immersion solide a été rajoutée contre le substrat. Elle a été choisie telle que son rayon de courbure vérifie $R = e + e_L$, où $e \simeq 6.35 \text{ mm}$ est l'épaisseur de l'échantillon et $e_L \simeq 1.6 \text{ mm}$ est l'épaisseur de la lentille plano-concave. Son but est de refermer l'angle de collection qui devient alors $\theta_{col,2} = \theta_{col}/n \simeq 7.5^\circ$, où $n = 1.502$ est l'indice de réfraction de la lentille à 1.4 μm . L'efficacité de collection vaut alors $\eta_c \simeq 0.93$.

La lentille plano-concave est plaquée sur le substrat, la rendant dépendante du déplacement de l'échantillon. Or la collection et l'excitation passent par cette lentille. Un

²Attocube ANPx-51, 3 mm de course de précision sub-nanométrique

³354120 CamsTechnologies

⁴67-457 Edmund Optics

faible déplacement de l'échantillon ($\sim 10 \mu\text{m}$) est suffisant pour déplacer les deux faisceaux et il faut alors les réaligner. Des solutions sont actuellement à l'étude pour désolidariser la lentille plano-concave du substrat.

4.1.4 Dispositif optique

4.1.4.1 Excitation

La géométrie de notre dispositif impose une excitation via le substrat pour pouvoir comparer, avec des densités d'excitation proches, les photoluminescences en espace libre et en cavité. Un chemin d'excitation et de collection nommés "substrat" ont donc été montés tels que représentés sur la figure 4.1.5. L'axe optique de l'ensemble du système est défini par la fibre usinée en configuration cavité, et ce malgré l'incertitude de la position de la cavité au centre de l'objectif du microscope confocal.

De la même façon que pour le microscope confocal (voir chapitre 1), l'utilisation d'une lentille asphérique pour la collimation des photons émis donne lieu à des différences de focales entre les faisceaux de collection et d'excitation, qu'il s'agit d'évaluer. Par le chemin "substrat", les faisceaux d'excitation ont un diamètre typique de $\phi_{exc} \simeq 2.9 \text{ mm}$. Avec la focale effective de la lentille de collimation et de la lentille plano-concave, $f=13.23 \text{ mm}$, l'ouverture numérique de l'excitation est de 0.1, ce qui conduit à des faisceaux d'excitation de diamètre $46 \mu\text{m}$ à 800 nm , avec un décalage de focal de $200 \mu\text{m}$ (données constructeurs) par rapport à $\lambda_{col} = 1.4 \mu\text{m}$.

Pour corriger ce décalage, une lentille de correction de focale $f^2/\Delta f = -875 \text{ mm}$ peut être ajoutée. A notre disposition nous avons une lentille de correction $f=-1000 \text{ mm}$ qui permet de ramener le déplacement focal pour 800 nm à $25 \mu\text{m}$, et d'avoir une tâche d'excitation de $7.4 \mu\text{m}$ de diamètre environ. En pratique, comme le couplage à la fibre usinée est utilisé pour définir l'axe optique, il est plus probable que la largeur du faisceau soit proche du diamètre du mode de la fibre usinée, à savoir entre $5 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$. L'avantage de cette correction sur l'excitation est qu'elle permet une pré-sélection spatiale des objets avant la mise en cavité : les émetteurs excités via le substrat se trouvent dans la cavité dans un voisinage de $2 \mu\text{m}$ à $3 \mu\text{m}$.

4.1.4.2 Collection et détection en cavité

Pour ce qui concerne la collection des photons émis en cavité, deux choix s'offrent à nous : soit une collection via le miroir plan, appelé chemin de collection "substrat", soit une collection fibrée via la fibre usinée. Ces deux chemins sont utilisés et sont représentés en

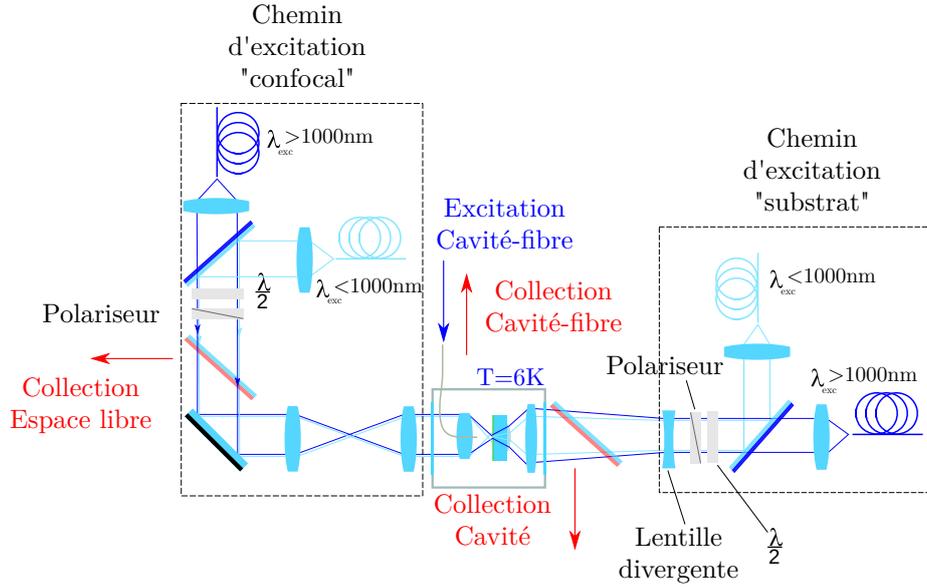


Figure 4.1.5: Schéma des excitations.

rouge sous les noms "Collection Cavité-fibre" et "Collection Cavité" sur la figure 4.1.5. La collection des photons par le chemin "substrat" est analysé par le spectromètre et la caméra infrarouge déjà mentionnés dans le chapitre 1. La collection fibrée est envoyée soit vers le spectromètre soit vers les détecteurs de photons uniques supraconducteurs fibrés (Scontel SSPD). Dans le dernier cas un filtrage spectral est nécessaire, car bien que la fibre usinée soit monomode uniquement sur la plage 1260 nm - 1650 nm, des photons de l'excitation y sont également couplés. Ce filtrage est réalisé comme le montre le schéma 4.1.6 . Le faisceau en sortie de la fibre usinée est collimaté par une lentille C330-TME-C et refocalisé avec le même modèle de lentille dans une fibre HP980, compatible avec les SSPD. L'espace entre les deux lentilles est utilisé pour y glisser des filtres spectraux interférentiels. Cette dernière fibre optique est connectée sur les détecteurs de photons uniques.

4.1.4.3 Efficacités de collection

Les efficacités de collection pour ce dispositif en espace libre ont déjà été estimées au chapitre 2. Il reste à estimer les efficacités de collection des photons en cavité. En cavité, le mode est confiné dans un angle θ_{cav} donné par

$$\theta_{cav} = \frac{\lambda}{n\pi\omega_0}, \quad (4.1.1)$$

où $n = 1.5$ est l'indice optique du polystyrène, ω_0 est la largeur du mode de cavité et

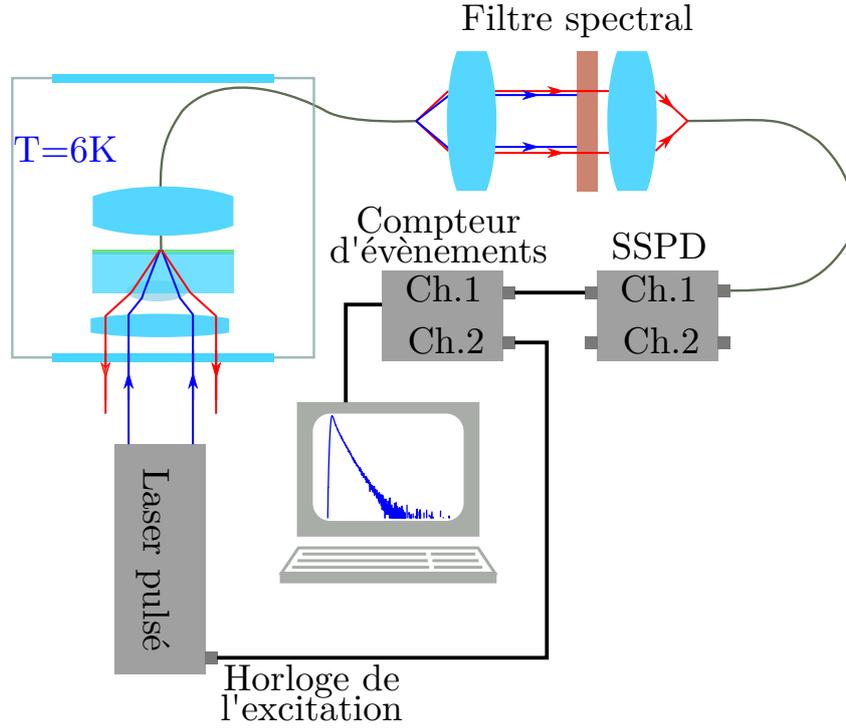


Figure 4.1.6: Schéma d'une mesure de temps de vie en collectant les photons via la fibre usinée.

vaut typiquement $1.5 \mu\text{m}$ (chapitre 3), donc $\theta_{cav} \simeq 10 - 12^\circ$, pour $\lambda = 1.3 \text{ nm} - 1.5 \mu\text{m}$. Or nous avons vu qu'avec la lentille plano-concave, cet angle est réduit à $6.7-8^\circ$ et que la collection attendu est de $\eta_c = 0.93$.

Cependant nous devons aussi considérer l'asymétrie de la cavité, et ses pertes. Les pertes par débordement liées à la géométrie de la cavité ont été simulées et sont déjà discutées au chapitre 3. Cependant, nous mesurons expérimentalement une finesse 2.7 fois plus faible. Nous supposons que l'abaissement de la finesse réelle par rapport à la finesse théorique provient de pertes sèches additionnelles, notées $P_{sèche}$, dont l'origine peut provenir de la rugosité de la surface de la fibre ou de l'asymétrie de la dépression sur la fibre. La finesse se réécrit

$$\mathcal{F} = \frac{2\pi}{\Sigma P + P_{sèche}}, \quad (4.1.2)$$

où ΣP est la somme des pertes discutée au chapitre 3,

$$\Sigma P = T_{subs} + T_{fibre} + P_{deb} \simeq 1.7 \cdot 10^{-5}, \quad (4.1.3)$$

avec T_{subs} les pertes en transmission du substrat, T_{fibre} les pertes en transmission couplées au mode de la fibre usinée, P_{deb} les pertes par fuite du champ électrique par effet

de pointe ou dans le revêtement de la fibre (cf. chapitre 3). La probabilité des photons de sortir de la cavité par le substrat, η_{subs} , et dans le mode de la fibre usinée, η_{fibre} , s'écrivent

$$\eta_{subs} = \frac{T_{subs}}{\Sigma P + P_{sèche}} \quad \text{et} \quad \eta_{fibre} = \frac{T_{fibre}}{\Sigma P + P_{sèche}} . \quad (4.1.4)$$

Les mesures de finesse en fonction du mode et les simulations des pertes théoriques de la cavité permettent de remonter à ces probabilités de collection des photons par le substrat et par la fibre usinée en fonction du mode. Elles sont répertoriées dans le tableau 4.1.1. Pour les photons qui sortent de la cavité, nous multiplier ces probabilité avec l'efficacité de collection de la lentille asphérique $\eta_c = 0.93$.

p	6	7	8	9
η_{subs}	10.1% \pm 0.7%	7.6% \pm 0.5%	6.6% \pm 0.6%	5.7% \pm 0.5%
$\eta_{subs} \cdot \eta_c$	9.4% \pm 0.7%	7.1% \pm 0.5%	6.1% \pm 0.6%	5.3% \pm 0.5%
η_{fibre}	7.8% \pm 0.5	6.3% \pm 0.4	5.1% \pm 0.5	3.9% \pm 0.4

Table 4.1.1: Probabilité des photons de sortir de la cavité par le substrat η_{subs} , et dans le mode de la fibre usinée η_{fibre} , en fonction du mode de la cavité.

Le récapitulatif des efficacités de collection est donné dans le tableau 4.1.2. Il compare les efficacités de collection en espace libre et en cavité au mode $p = 6$. L'efficacité de collection en espace libre a déjà été discutée au chapitre 2. Les efficacités données ici s'arrêtent à la détection et le rapport des efficacités de collection en cavité sur l'efficacité de collection en espace libre est ajouté.

	Espace libre	Cavité (coll. "substrat")	Cavité (coll. fibre)
Extraction (estimée)	18 \pm 5%	9.4 \pm 0.7%	7.8 \pm 0.1%
Séparatrice	81.8 \pm 2%	98 \pm 1%	–
Autres optiques	58.0 \pm 1%	74 \pm 1%	17% \pm 3
Total	4.4 \pm 1.1%	6.8 \pm 0.15%	8.5 \pm 0.06%
Rapport des efficacités	1	1.55	1.93

Table 4.1.2: Comparaison des efficacités de collection mesurées à 1310nm.

4.1.5 Vibrations mécaniques

Notre cryostat est un cryostat à circuit fermé d'hélium, ce qui présente l'avantage de conserver une température cryogénique sur plusieurs mois, mais il subit d'importantes vibrations du fait du cycle du compresseur. Les constructeurs du cryostat ont conçu leur produit de sorte que l'amplitude des vibrations soit de typiquement 10 nm RMS

à température cryogénique. Or, pour une cavité avec une finesse de 10^4 , les largeurs spectrales attendues valent 140 pm à 1.4 μm . Des amplitudes de vibrations spectrales de 14 pm seraient alors idéales pour considérer la cavité comme stable. Dans cette partie je caractériserai brièvement notre cavité soumise aux vibrations avant de présenter les stabilisations effectuées et à venir pour améliorer le dispositif.

4.1.5.1 Caractérisation mécanique du système

Comme le montre la figure 4.1.4, notre cavité est montée sur deux colonnes indépendantes. Les vibrations du compresseur sont propagées par le doigt froid jusqu'à la plateforme puis jusqu'aux colonnes qui vont vibrer à des fréquences et amplitudes différentes, comme représenté sur la figure 4.1.7.(a). Il s'agit dans un premier temps de caractériser ces vibrations pour chercher à les réduire dans un second temps.

Pour rappel, la transmission d'une cavité Fabry-Pérot s'exprime comme

$$T = \frac{1}{1 + F \sin^2(kL)}, \quad (4.1.5)$$

où F est le coefficient de finesse qui est liée à la finesse, \mathcal{F} , par $(\frac{2}{\pi}\mathcal{F})^2 = F$ dans la limite où $\mathcal{F} \gg 1$. Les différentes contributions des vibrations font que la longueur L de la cavité varie autour de sa valeur moyenne $L(t) = L_0 + \delta L(t)$. A mi-hauteur du pic de transmission, la variation de l'intensité en fonction de la longueur d'onde est linéaire sur une petite plage de longueur d'onde, proportionnelle aux déplacements de la cavité, figure 4.1.7.(b). En désaccordant le laser d'excitation tel que sa longueur d'onde soit à mi-hauteur du pic de transmission, les variations de l'intensité transmise sont alors directement proportionnelles aux déplacements de la cavité,

$$\delta I \propto \pm 2\mathcal{F} \frac{\delta L}{\lambda_p} = \pm Q_{cav} \frac{\delta \lambda}{\lambda_p}, \quad (4.1.6)$$

en linéarisant $F \sin^2(k(L + \delta L)) \simeq F \times 2k\delta L$

Expérimentalement, il faut trouver une longueur d'onde de travail pour laquelle l'amplitude des déplacements typiques de la cavité reste dans la partie linéaire du flanc, c'est-à-dire qu'il faut que $\delta L < \frac{\lambda}{4\mathcal{F}}$. Il faut donc que la longueur d'onde de travail soit associée avec une finesse relativement faible, pour vérifier $\frac{\lambda}{\mathcal{F}} > 4\delta L \simeq 40 \text{ nm}$. Pour cela, il est commode d'utiliser un laser accordable dans la gamme 1500 nm - 1680 nm où la finesse de la cavité varie de deux ordres de grandeur (voir chapitre 3). L'excitation est injectée par la fibre usinée et une photodiode enregistre le signal transmis.

Le signal enregistré sur la photodiode est inversible tant que le laser se trouve sur

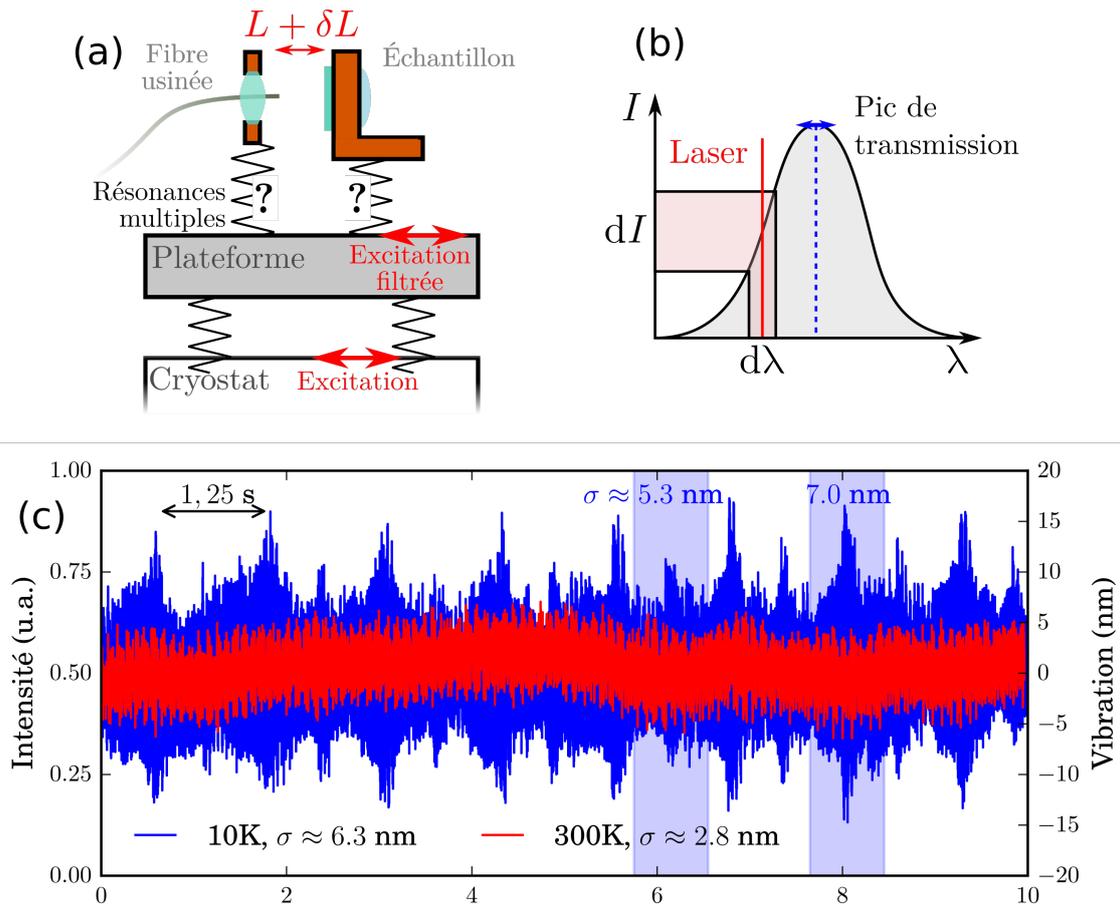


Figure 4.1.7: Mesure des vibrations de la cavité. (a) Schéma du dispositif soumis aux vibrations. (b) Schéma du principe de mesure des vibrations : en cavité, pour une longueur d'onde associée à une mauvaise finesse, un laser est injecté à mi-hauteur de sa transmission maximale. Les vibrations extérieures modifient la longueur de la cavité et donc ses résonances. Elles font varier le signal transmis linéairement autour de la mi-hauteur. (c) Signal en transmission de la cavité obtenu à 300K (rouge) et à température cryogénique (bleue). Tiré de [63].

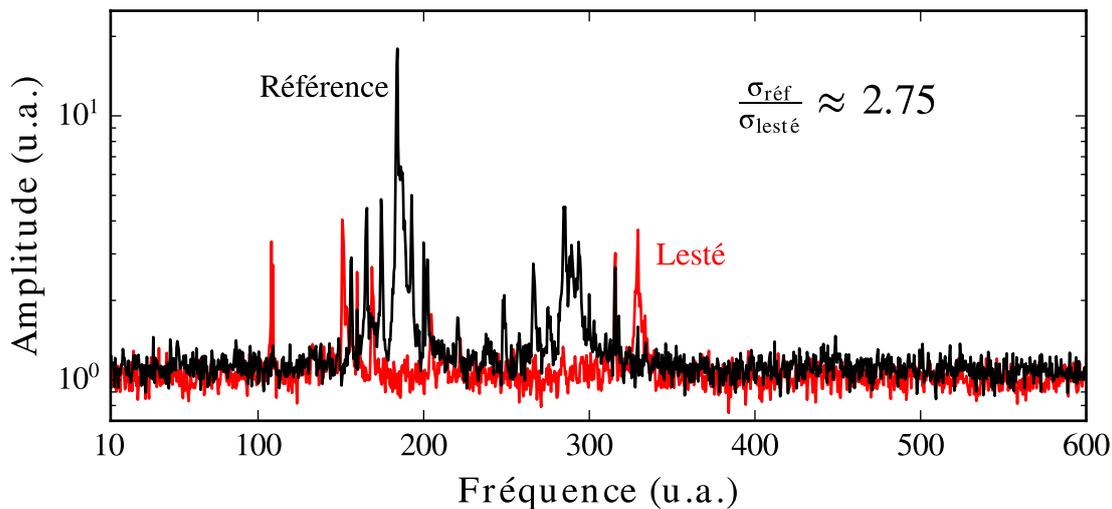


Figure 4.1.8: Transformée de Fourier du signal à 300 K mesuré en figure 4.1.7.(c) (courbe noire).

le flanc du pic de cavité. On peut par ailleurs calibrer le signal en trouvant les valeurs maximales et minimales de l'intensité, notées I_{max} et I_{min} , respectivement, en déplaçant la cavité sur une longueur typique de $\lambda/4$. Dans ce cas, lorsque le laser se trouve à mi-hauteur de la transmission de la cavité, les amplitudes s'expriment par

$$\delta L = \pm \frac{\lambda}{4\mathcal{F}} \left(\sqrt{\frac{I_{max}}{I - I_{max}}} - 1 - 1 \right). \quad (4.1.7)$$

Un exemple de cette mesure est donnée en figure 4.1.7.(c). Le signal en transmission est mesuré au même mode, à température ambiante et cryogénique. A température ambiante, une déviation standard de 2.8 nm est mesurée, contre 6.3 nm à température cryogénique. Dans le signal à température cryogénique, on observe un signal périodique, de période 1.25 s qui correspond au cycle de pompe du compresseur pour la circulation de l'hélium. L'amplitude moyenne des vibrations varie entre 5.3 nm et 7 nm. Une transformée de Fourier permet d'accéder aux fréquences mécaniques du systèmes comme le montre la courbe noire de la figure 4.1.8, pour le signal à 300 K.

Mon prédécesseur, Théo Habrant-Claude s'est longuement attardé sur ce problème de vibrations pour tenter de les réduire en deux étapes. D'une part avec une stabilisation passive afin de resolidariser les deux colonnes de la figure 4.1.4, puis en étudiant la faisabilité d'un stabilisation active. Je détaillerai dans les paragraphes suivants les principaux résultats de sa thèse sur la stabilisation passive [63].

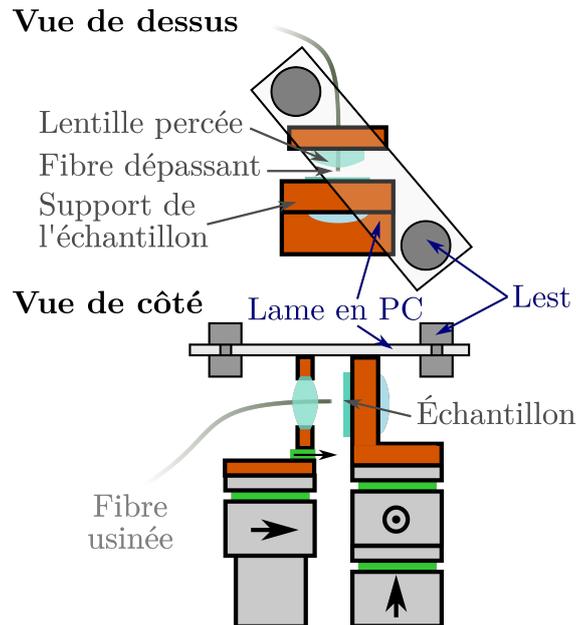


Figure 4.1.9: Schéma de la pose de la poutre sur notre dispositif.

4.1.5.2 Stabilisation passive

Le premier objectif la stabilisation passive est de diminuer les amplitudes de vibrations en solidarissant les deux colonnes de notre dispositif. Pour cela mon prédécesseur a simplement ajouté sur les deux colonnes une poutre en polycarbonate lestée, comme le montre la figure 4.1.9. La présence d'une poutre induit des frottements solides supplémentaires proportionnels à la force appliquée perpendiculairement à la surface de contact, notée N . Pour les frottements solides, il faut distinguer deux régimes. D'une part le régime statique qui interdit le glissement entre les deux surfaces en contact tant que la force appliquée reste inférieure à la force tangentielle limite $T_s = \mu_s N$, où μ_s est le coefficient de frottement statique. D'autre part, le régime dynamique, lors duquel la force tangentielle T_d s'oppose au mouvement relatif des deux surfaces en suivant la relation $T_d = \mu_d N$, où μ_d est le coefficient de frottement dynamique.

Ici la force N appliquée sur les deux colonnes est le poids de la poutre que nous ne pouvons pas trop alourdir à cause des limites en charge des nano-positionneurs inertiels. En effet ceux-ci sont limités à une charge maximale de 50 g. Une charge plus élevée risquerait de bloquer le mouvement des nano-positionneurs, les rendant inutilisables. La colonne du porte-échantillon est la plus critique, puisque le porte-échantillon en cuivre avec l'échantillon pèsent déjà 20 g.

L'autre levier que l'on peut actionner est celui des coefficients dynamiques et statiques de l'interface poutre/métal. Or notre dispositif est doté d'un système d'imagerie de la fibre

usinée pour réaliser une approche de la surface de l'échantillon sans risquer d'endommager la cavité. Cet aspect nous contraint à n'utiliser que des matériaux transparents, comme le polycarbonate, dans la première version, puis la silice fondue dans une version plus récente. Dans les deux cas, les coefficients de frottements statiques et dynamiques sont à peu près égaux à température ambiante et varient peu avec la température, $\mu_s \simeq \mu_d \simeq 0.5$.

Pour une amplitude des vibrations, a_v , typique de 10 nm à froid, et une fréquence de vibrations $f_v = 165$ Hz, la force d'inertie due aux des vibration s'écrit comme $F_v = (2\pi f_v)^2 a_v m \simeq 0.1$ mN, où m est la masse du système, $m \sim 10$ g. Pour une poutre d'une masse de $m_p = 3$ g, les frottements solides valent $\mu_s N = \mu_s m_p g \simeq 15$ mN $\gg F_v$. Il n'y a donc pas de glissement lorsque la poutre est posée sur les deux colonnes. On veut bien évidemment continuer de pouvoir utiliser nos nano-positionneurs. Lorsqu'ils sont actifs, ils peuvent déployer une force $F_{ANP} = 1$ N à 300 K sans charge. $F_{ANP} \gg \mu_s N$, la poutre peut glisser et assurer le déplacement. La vitesse de déplacement des nano-positionneurs sera cependant réduite du fait des frottements solides dynamiques.

L'absence de glissement de la poutre ne supprime pas pour autant les vibrations. Les deux colonnes peuvent toujours vibrer l'une par rapport à l'autre en introduisant de la flexion dans la poutre. Celle-ci agit alors comme un ressort en compression, et l'amortissement des vibrations est dû à des processus inélastiques au sein de la poutre qui sont difficiles à modéliser et à prédire. Le résultat majeur de l'addition d'une poutre est donné en figure 4.1.8 où sont comparées les transformées de Fourier du signal en transmission de la cavité pour le cas initial (noir) et le cas avec la poutre (rouge), à $T=300$ K. Une réduction de l'amplitude moyenne des vibrations d'un facteur 3 est observé. Pour rigidifier le comportement de ressort de notre poutre, nous avons ensuite remplacé le polycarbonate par du verre dont le module d'Young est plus élevé. A froid, l'amplitude des vibrations atteint en moyenne 1nm ce qui constitue une réduction d'un facteur 7 par rapport à notre dispositif initial.

Actuellement, un nouveau dispositif est étudié pour continuer de solidariser les deux colonnes et diminuer encore l'amplitude des vibrations. Celui-ci prend appui sur l'idée du ressort en compression mais multiplie les points de contact à différentes hauteurs. Nous espérons ainsi diminuer l'amplitude des vibrations en-deçà de 500 pm. Dans le même type de cryostat, une équipe de Munich a réussi avec une stabilisation passive à atteindre 117 pm d'amplitude de vibrations [165]. Avec la relation $\delta L = p\delta\lambda/2$, 117 pm de vibrations réelles, donnent au mode $p = 6$, $\delta\lambda = 39$ pm, ce qui est proche de notre objectif.

Cependant la stabilisation passive est limitée et pour aller plus loin, une stabilisation active est nécessaire. Pour éviter d'ajouter une excitation locale supplémentaire pour l'émetteur, notre dispositif serait alors composé de deux cavités. L'une est une cavité

maîtresse sur laquelle s'effectue la stabilisation, et la seconde est la cavité esclave, stabilisée, utilisée pour les études en cavité. Ce développement de double cavité est encore relativement lointain, et induit plusieurs problèmes, tel que le centrage de la cavité esclave dans la lentille percée, l'augmentation de l'angle mort pour la photoluminescence en espace libre, ou encore l'encombrement stérique dans notre cryostat. En procédant par étape, nous étudions pour l'heure la stabilisation active d'une seule cavité fibrée, sans émetteur.

4.2 Effets de couplage

4.2.1 Passage en cavité

Une fois un émetteur trouvé en microscopie confocale et caractérisé la cavité est fermée par déplacement du bloc lentille percée-fibre via le nano-positionneur inertiel sur l'axe z (cf figure 4.1.4). Cependant, comme notre excitation "substrat" est relativement grande ($\sim 10 \mu\text{m}$ de diamètre) comparée au diamètre du mode de cavité ($\sim 1.5 \mu\text{m}$), il est possible que l'émetteur ne se trouve pas directement couplé au mode principal de la cavité, le mode TEM_{00} . L'échantillon est alors déplacé dans le plan (\mathbf{x}, \mathbf{y}) afin d'assurer l'accord spatial de l'émetteur au mode de cavité. Les actionneurs inertiels possèdent deux modes de fonctionnement : l'un permet un déplacement grossier, non reproductible et par pas d'une centaine de nanomètres à température cryogénique, et l'autre un déplacement linéaire sur une centaine de nanomètre également mais avec une précision sub-nanométrique. Ce déplacement linéaire nous permet entre autres de déplacer finement la cavité pour chercher la résonance spectrale. Si l'émetteur est spatialement localisé sur les modes transverses de la cavité, du signal peut être collectés lors du passage de la cavité, comme montré sur la figure 4.2.1. Au fur et à mesure que l'échantillon est déplacé, de plus en plus de photons sont collectés uniquement sur la résonance du mode TEM_{00} au détriment des autres modes. Le nanotube est considéré couplé au mode TEM_{00} lorsque le signal de photoluminescence y est au moins dix fois supérieur par rapport aux TEM_{10} et TEM_{01} .

Une fois l'accord spatial réalisé, il est possible de désaccorder spectralement la cavité hors de la résonance avec la ZPL pour forcer l'émission sur les ailes de phonons. Par exemple, la figure 4.2.2 montre le spectre d'un émetteur en espace libre et le même émetteur en cavité, lorsque la cavité est à résonance avec la ZPL ou avec l'aile de phonon rouge (rPSB), à $P_{exc}=200 \mu\text{W}$. Le flux de photons sur la rPSB est à peine moitié moindre que sur la ZPL. La transmission de la cavité en lampe blanche, élargie par les vibrations, a été tracée en traits pointillés noirs, et correspond à la largeur du spectre du CNT en cavité.

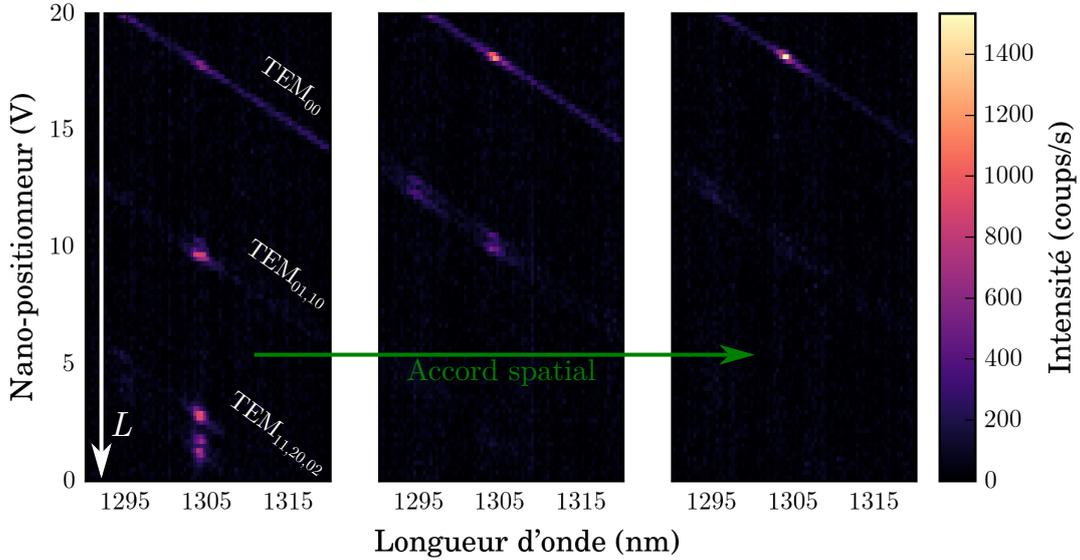


Figure 4.2.1: Balayage de la cavité sous excitation arrière. Lorsque l'accord spatial n'est pas réalisé, l'émetteur est résonnant avec différents modes. Au fur et à mesure que l'accord spatial s'améliore, l'émetteur ne devient résonnant qu'avec le mode TEM_{00} . Tiré de [63].

4.2.2 Mesure du facteur de Purcell

Dans cette partie j'ai mesuré le facteur de Purcell de deux façon différentes. D'une part par comparaison des flux de photons, et d'autre part par comparaison des temps de vie. La première méthode ne nécessite que d'estimer les efficacités de collection en espace libre et en cavité, ce qui a été fait précédemment. Du point de vue technique, cette méthode est simple à mettre en place au vu de notre dispositif, mais possède de fortes incertitudes, notamment du fait de la position de l'émetteur dans la couche de polystyrène et des effets de résonance sur l'excitation. Au contraire, la comparaison des temps de vie permet d'observer directement l'accélération du temps de vie radiatif, mais nécessite des détecteurs de photons uniques dans les gammes télécoms. J'ai reçu de tels détecteurs au cours de ma thèse, ce qui m'a permis de mesurer pour la première fois dans notre équipe des facteurs de Purcell par comparaison des temps de vie sur des SWCNTs greffés dans les bandes télécoms. Sur les SWCNTs que nous avons réussi à mettre en cavité, ces deux méthodes ont été appliquées pour vérifier leur cohérence. Dans cette partie, le nanotube *Dracocéphale* est étudié.

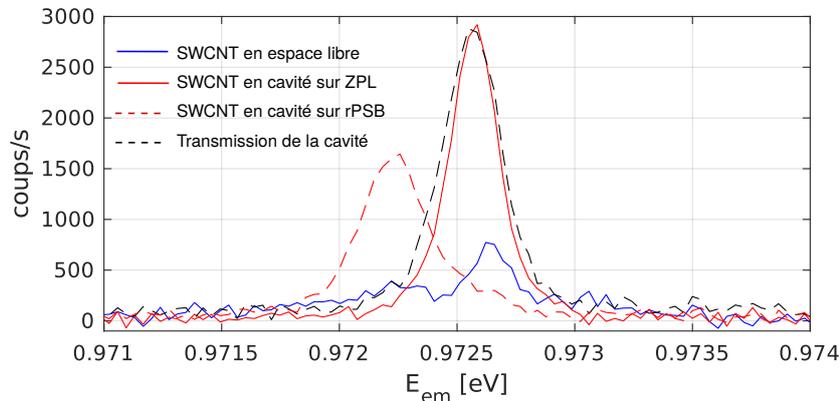


Figure 4.2.2: Comparaison des spectres d'un émetteur en espace libre (bleu) et son émission en cavité à résonance avec la ZPL (traits pleins rouge) ou avec la rPSB (traits pointillés rouges). La largeur de l'émission en cavité est donnée par la cavité élargie des vibrations. Elle peut se comparer avec la transmission de la cavité en lampe blanche (traits pointillés noirs). L'ordonnée constitue le nombre de photons émis par seconde dans l'une ou l'autre configuration d'après le tableau 4.1.2.

4.2.2.1 Comparaison des flux de photons

Les caractéristiques spectrales de *Dracocéphale* en espace libre sont données en figure 4.2.3.(a-c). Une mesure de stabilité du tube est réalisée pendant 20 min, à $P_{exc}=1$ mW, $\lambda_{exc} = 1064$ nm, et pour un temps de pose de 1s 4.2.3.(a). L'échelle de couleur correspond au nombre de coups par seconde enregistrés par la caméra InGaAs. Ce tube diffuse relativement peu spectralement, environ 200 μeV , autour de son énergie d'émission à 972.8 meV, avec des sauts spectraux au maximum de 240 μeV . Afin d'avoir une bonne idée de la largeur spectrale de notre émetteur, les spectres de la figure 4.2.3.(a) ont été recentrés sur la valeur énergétique moyenne avant d'être moyennés entre eux, conduisant au spectre observé en figure 4.2.3.(b). Ce tube en particulier possède des ailes de phonons particulièrement resserrées et marquées par rapport aux nanotubes déjà observés sur cet échantillon. Par exemple, le maximum de l'aile de phonons rouge, rPSB, atteint 40% du maximum de la ZPL et la bPSB 25%. Une modélisation simple consiste à supposer que le comportement spectral des ailes de phonons est lorentzien, comme la ZPL. Avec cette approche, le spectre est modélisé par trois fonctions lorentziennes et permet de ressortir une largeur de la ZPL de 220 μeV , et donc un facteur de qualité de l'émetteur de $Q_{em} = 4400$.

En cavité, le flux de photons est collecté par le chemin "substrat". Une fois l'accord spatial réalisé comme montré sur la figure 4.2.1, l'accord spectral est réalisé en déplaçant finement la cavité grâce à la gamme linéaire en tension du nano-positionneur inertiel,

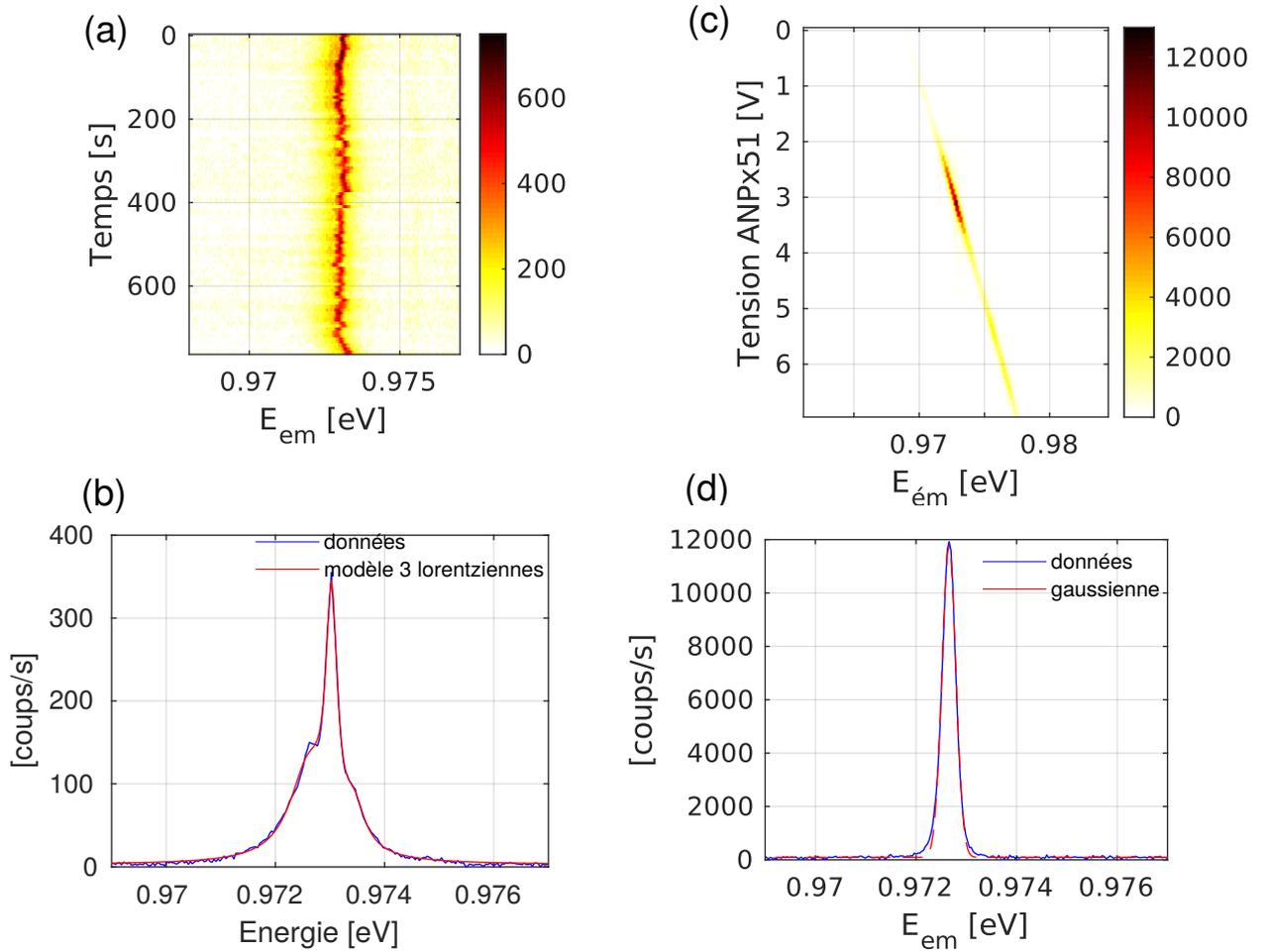


Figure 4.2.3: (a-b) Caractéristiques du tube *Dracocéphale* en espace libre. (a) Stabilité temporelle $\lambda_{exc} = 1064$ nm, $P=1$ mW. (b) Spectre moyen tiré de (a) après recentrage autour de l'énergie moyenne. Le spectre est composé de la ZPL et des ailes de phonons bleues et rouges, chacun modélisé par une lorentzienne. (c) Carte de photoluminescence en cavité, $p=6$, $P=1$ mW, en fonction du déplacement de la cavité pilotée en tension. Le couplage à l'émetteur est maximisé quand la cavité entre en résonance avec la ZPL. Le spectre obtenu est représenté en (d), et modélisé par une gaussienne.

ANPx51, supportant la lentille percée. Le flux de photons est enregistré pour chaque tension conduisant à la carte en figure 4.2.3.(c), pour le mode $p=6$, $P_{exc} = 1$ mW. Le spectre obtenu à résonance est représenté en figure 4.2.3.(d). Il peut être modélisé par une fonction gaussienne à cause des vibrations de la cavité.

Le flux de photons émis par le SWCNT en cavité a été mesuré pour différents volumes de mode sur deux jeux de données différents et normalisé par l'efficacité de collection. Il est représenté en figure 4.2.4, en cercle ou en carré suivant le jeu de donné, en fonction de λ^3/V_{eff} , à puissance constante $P_{exc} = 1$ mW. D'emblée, on peut observer que l'allure n'est pas linéaire comme attendu par l'expression du facteur de Purcell. Ceci peut s'expliquer par un effet de la cavité résonnante pour l'excitation.

Les calculs de la transmission de la cavité réalisés au chapitre 3 donnent un coefficient de réflexion d'environ 0.65 à $\lambda_{exc} = 1064$ nm, donc une finesse de 7 est attendue pour l'excitation. Le rapport entre le minimum et le maximum de transmission est de $1 + (\frac{2\mathcal{F}}{\pi})^2 \simeq 22$. Si la cavité est à résonance avec l'excitation, alors la puissance d'excitation en cavité est 2.8 fois plus élevée que la puissance incidente. Si la cavité est en anti-résonance pour l'excitation, la puissance d'excitation en cavité est de 0.13 fois celle de la puissance incidente. Ces variations sur la puissance d'excitation peuvent être responsables des variations de flux de photons observés. Pour vérifier cette hypothèse, la transmission de la cavité à $\lambda_{exc} = 1064$ nm a été mesurée en fonction de la longueur de cavité.

L'excitation est couplée à la fibre usinée par le chemin "substrat" et le signal en sortie de fibre est mesuré grâce à une photodiode dite de mesure. Afin de corriger les variations d'intensité du laser une seconde photodiode, dite de référence, positionnée avant le cryostat, sert de référence.

Un dispositif fibré séparateur de faisceau est branché entre la photodiode de mesure et la sortie de la fibre usinée pour injecter la lumière d'une source spectralement continue dans la cavité. Les spectres en lampe blanche et le signal de l'excitation en transmission sont enregistrés simultanément, pour chaque déplacement du nano-positionneur inertiel ANPx51. La photoluminescence du SWCNT en cavité a été, elle, mesurée indépendamment, sans lampe blanche. Les spectres en lampe blanche permettent, grâce aux modes⁵, de mesurer pour chaque spectre la longueur de la cavité et donc d'en déduire le volume de mode, grâce à la relation développée au chapitre 3 dans l'approximation cylindrique,

$$V_{eff} \simeq \frac{\lambda}{2} (0.32 \times L_{air} + 0.42) \sqrt{L_{air} + 1.78} \sqrt{\mathcal{R} - L_{air}}, \quad (4.2.1)$$

⁵Avec les formules du chapitre 3 : $L_{cav} = p\lambda_p/2$ et $FSR_\lambda = \lambda_p - \lambda_{p+1}$ donnent combinés $p = \lambda_{p+1}/FSR_\lambda$

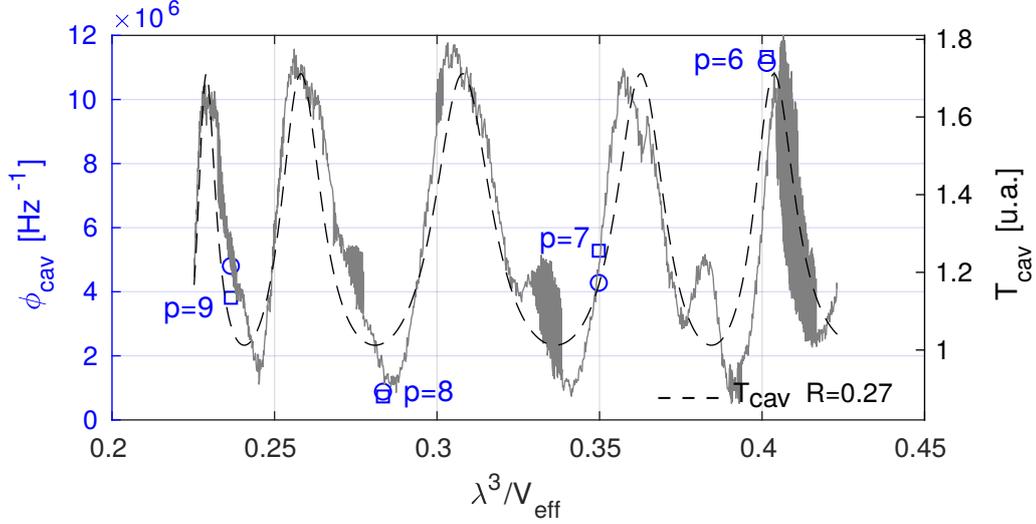


Figure 4.2.4: Flux de photons en fonction de λ^3/V_{eff} (points bleus, axe de gauche) superposés à la transmission de la cavité mesurée pour $\lambda_{exc} = 1064$ nm (courbe grise, axe de droite). Le signal bruité de la transmission correspond à la superposition de deux jeux de données. La transmission de la cavité a été modélisée par une fonction lorentzienne représentée en tirets noirs qui permet de déduire le coefficient de réflexion des miroirs $R = 0.27 \pm 0.04$. Le mode de la cavité Fabry-Pérot associé au volume de mode a été ajouté.

avec L_{air} la longueur géométrique de la cavité, \mathcal{R} le rayon de courbure de la dépression et λ la longueur d'onde à résonance avec la cavité. La transmission de la cavité pour $\lambda_{exc} = 1064$ nm est mesurée en fonction de L_{air} et modélisée par une fonction lorentzienne permettant de déduire le coefficient de réflexion des miroirs $R = 0.28 \pm 0.04$ pour l'excitation. Les transmissions expérimentale (courbe grise) et modélisée (tirets noirs) sont superposées au flux de photons de l'émetteur en cavité sur la figure 4.2.4 en fonction de λ^3/V_{eff} . Les maxima correspondent aux résonances en excitation de la cavité, telles que $L_{air} = p\lambda_{exc}/2$. On remarque que les pics sont asymétriques et que des pics secondaires de plus faible intensité existent. Nous pensons que ceci provient principalement du caractère multimode de la fibre usinée à la longueur d'onde d'excitation. En effet cette fibre est monomode pour les longueurs d'onde 1260 nm à 1620 nm mais multimode pour $\lambda_{exc} = 1064$ nm. Des modes de cavité latéraux d'ordre supérieurs peuvent alors être couplés à la fibre, créant des résonances en transmission pour λ_{exc} à des longueurs de cavité plus grandes (voir chapitre 3).

On observe sur la figure 4.2.4 que les flux de photons se superposent au signal en transmission de la cavité, ce qui tend à montrer que les variations de puissance sont responsables de la non-linéarité du flux de photons avec λ^3/V_{eff} . Ainsi le mode $p = 8$ se

trouve à une anti-résonance pour l'excitation, ce qui abaisse dramatiquement le flux de photons émis. Au contraire, le mode $p = 6$ se trouve dans une résonance pour $\lambda_{exc} = 1064$ nm, ce qui augmente le flux de photons émis. Le coefficient de réflexion des miroirs de la cavité à 1064 nm est utilisé pour évaluer la variation de puissance au niveau de l'échantillon. Le rapport entre la puissance d'excitation incidente, P_i , et la puissance d'excitation au niveau de l'échantillon, P_e , s'écrit en fonction de la transmission de la cavité pour l'excitation, T_{cav} ,

$$\frac{P_e}{P_i}(L_{cav}) = \frac{1}{1-R} T_{cav}(L_{cav}). \quad (4.2.2)$$

Pour le coefficient de réflexion déduit de la modélisation, $R = 0.28 \pm 0.04$, la puissance au niveau de l'échantillon est 1.38 ± 0.05 fois plus élevée que la puissance incidente lorsque les interférences sont constructives (pour $p = 6$ par exemple). Lorsque les interférences sont destructives ($p = 8$), la puissance au niveau de l'échantillon est de 0.42 ± 0.05 fois celle de la puissance incidente. Ces corrections sur la puissance d'excitation sont utilisées pour normaliser le flux de photons obtenu en cavité.

Le facteur de Purcell est alors défini comme le flux de photons en cavité sur le flux de photons en espace libre. Il est calculé pour chaque mode et représenté en figure 4.2.5 en fonction du volume de mode de λ^3/V_{eff} . Les valeurs théoriques du facteur de Purcell pour chaque volume de mode pour l'émetteur *Dracocéphale* sont tracées en magenta. On observe que la correction apportée sur l'excitation pour le mode $p = 8$ semble insuffisante. Nous n'en tiendrons donc pas compte pour la suite. De plus, parmi les deux jeux de données réalisés seul celui représenté par des carrés vides semble avoir un comportement linéaire. L'ajustement linéaire de ce jeu de données, en omettant le mode $p = 8$, est représenté en traits plein bleu, ce qui confirme l'évolution linéaire du facteur de Purcell avec λ^3/V_{eff} comme attendu. Le second jeu de données est plus bruité ce qui est imputé à des variations d'intensité du laser mal maîtrisées.

Les facteurs de Purcell obtenus sont 6 fois inférieurs à ceux attendus théoriquement sur la figure 4.2.5. Cette différence peut provenir, outre de l'évaluation de la puissance locale d'excitation, de la position de l'émetteur dans la couche de polystyrène qui est cruciale pour un couplage optimal. Plus l'émetteur est loin de la surface du miroir et plus faible est le champ électrique ressenti. Il faut alors pondérer le facteur de Purcell par $\left| \frac{E(r)}{E_{max}} \right|^2$. Différentes tentatives ont eu lieu pour réduire au maximum la couche de polystyrène et convergent vers une épaisseur de 140 nm. Les simulations du champ électrique dans la cavité faites au chapitre 3 montre qu'au sein d'une couche de polystyrène de 100 nm d'épaisseur, l'amplitude du champ électrique, $\left| \frac{E(r)}{E_{max}} \right|$, peut varier entre 0.4

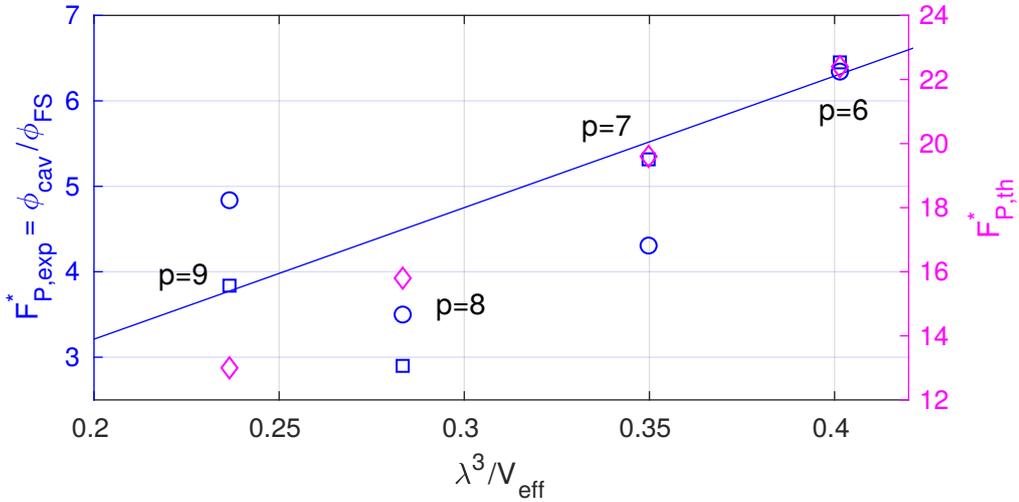


Figure 4.2.5: Facteurs de Purcell mesurés expérimentalement par les flux de photons (cercles et carrés bleus) pour le tube *Dracocéphale* en fonction de λ^3/V_{eff} , modélisés par une fonction linéaire (courbe bleue). En diamants roses sont représentés les facteurs de Purcell attendus.

et 0.8, ce qui induirait une réduction du facteur de Purcell d'un facteur entre 6 et 1.6. Cependant d'autres incertitudes peuvent expliquer ces faibles valeurs comme des erreurs dans l'estimation des efficacités de collection, ou même des erreurs dans l'évaluation des flux, du fait des vibrations de la cavité et de la diffusion spectrale de l'émetteur qui toutes deux tendent à sous-évaluer le flux en cavité. Tous ces éléments rendent cette méthode d'évaluation du facteur de Purcell peu fiable.

Les mesures de temps de vie sont une alternative plus fiable pour estimer les facteurs de Purcell en s'affranchissant d'une partie des problèmes mentionnés ci-dessus (densité d'excitation, position de l'émetteur, diffusion spectrale et vibrations).

4.2.2.2 Comparaison des temps de vie

Principe de la mesure Le taux de déclin d'un émetteur en matière condensée est rarement limité par le temps de vie radiatif $\tau_R = \frac{1}{\gamma_R}$, mais est impacté par les processus non-radiatifs. Il s'exprime comme

$$\gamma_{FS} = \gamma_R + \gamma_{NR}, \quad (4.2.3)$$

où γ_{FS} désigne le taux de déclin de l'émetteur en espace libre, et γ_{NR} le taux de déclin non radiatif. On peut, par ailleurs, définir l'efficacité quantique comme la probabilité d'émettre un photon lors d'un cycle radiatif, qui s'exprime comme

$$\eta_{QY} = \frac{\gamma_R}{\gamma_{FS}} = \frac{\gamma_R}{\gamma_R + \gamma_{NR}} \quad (4.2.4)$$

Comme l'effet Purcell agit sur le couplage à la lumière, seul le temps de vie radiatif subit l'effet d'accélération, et le taux de déclin en cavité devient

$$\gamma_{cav} = (F_P^* + 1)\gamma_R + \gamma_{NR}, \quad (4.2.5)$$

où $F_P^*\gamma_R$ représente le taux de déclin radiatif dans le mode de la cavité, tandis que γ_R représente le déclin vers les modes de fuite qui sont peu modifiés par rapport au cas de l'espace libre. Cette relation n'est cependant pas vraie pour les approches plasmoniques où les pertes Joule du métal induisent des couplages non radiatifs supplémentaires.

Avec les équations précédentes, on peut extraire le facteur de Purcell en fonction des temps de vie de la cavité $\tau_{cav} = 1/\gamma_{cav}$ et de l'émetteur en espace libre $\tau_{FS} = 1/\gamma_{FS}$,

$$F_P^* = \frac{\gamma_{cav} - \gamma_{FS}}{\gamma_R} = \frac{1}{\eta_{QY}} \left(\frac{\gamma_{cav}}{\gamma_{FS}} - 1 \right) = \frac{1}{\eta_{QY}} \left(\frac{\tau_{cav}}{\tau_{FS}} - 1 \right). \quad (4.2.6)$$

Le facteur de Purcell ainsi exprimé s'applique à un système à deux niveaux. Pour le cas des SWCNTs greffés, il s'applique donc uniquement à la ZPL, les ailes de phonons étant des transitions assistées par phonons. Le rendement quantique à prendre en compte est donc également celui de la ZPL uniquement, noté η_{QY} , et non celui de tout le spectre, noté η_{tot} . Pour déduire le rendement quantique de la ZPL uniquement, il faut pondérer η_{tot} par le poids relatif de la ZPL dans le spectre de photoluminescence. Cette contribution est appelée facteur de Debye-Waller et se calcule comme l'intégrale de la ZPL sur l'intégrale de tout le spectre. Il vaut généralement entre 0.3 et 0.9 et se note DW . Le rendement quantique de la ZPL s'écrit alors

$$\eta_{QY} = DW\eta_{tot}. \quad (4.2.7)$$

La comparaison des temps de vie en espace libre et en cavité permettent donc de remonter au facteur de Purcell à la condition de connaître η_{QY} .

Mesure de temps de vie La méthode de mesure de temps de vie a déjà été explicitée au chapitre 2. Pour rappel, le signal obtenu en espace libre sur les détecteurs de photons uniques (SSPD) est la convolution entre la réponse instrumentale des SSPD (IRF), notée $R_{SSPD}(t)$, et le signal de déclin du système, noté $S_{NT,FS}(t)$, tel que

$$S_{exp,FS}(t) = (S_{NT,FS} * R_{SSPD})(t). \quad (4.2.8)$$

En cavité, le signal obtenu $S_{exp,cav}(t)$ est un peu plus complexe car le photon détecté est resté stocké dans la cavité pendant un temps caractéristique τ_{cav} , comme déjà discuté au chapitre 3. Ainsi le temps de déclin d'une cavité sans émetteur $S_{cav}(t)$ est une convolution entre la réponse de la cavité $N_{cav}(t)$ et la réponse instrumentale $R_{SSPD}(t)$:

$$S_c(t) = (N_{cav} * R_{SSPD})(t). \quad (4.2.9)$$

C'est avec cette réponse-ci du système qu'est convolué le déclin de photoluminescence en cavité $S_{NT,cav}(t)$, tel que que le signal détecté, $S_{exp,cav}$ s'exprime

$$S_{exp,cav}(t) = (S_{NT,cav} * S_c)(t) = (S_{NT,cav} * R_{cav} * R_{SSPD})(t). \quad (4.2.10)$$

Ainsi le facteur de Purcell peut se déduire de 4 mesures : une caractérisation de la réponse instrumentale des SSPD R_{SSPD} , une caractérisation de la cavité sans émetteur S_c , ainsi que les mesures des temps de vie à proprement parler en espace libre, $S_{exp,FS}$, et en cavité, $S_{exp,cav}$.

Résultats expérimentaux Ce paragraphe détaille les résultats expérimentaux conduisant à la mesure du facteur de Purcell par comparaison des temps de vie pour le tube *Dracocéphale*, déjà présenté précédemment. Une mesure de saturation en régime impulsionnel permet d'évaluer le rendement quantique. Cette mesure de saturation, combinée à une mesure de saturation en continu permet d'ailleurs d'évaluer le temps de vie typique de l'émetteur en espace libre, qui sera ensuite comparé aux mesures directes. Enfin la mesure de temps de vie en cavité sera comparée à celle en espace libre pour déduire F_P^* .

Mesures de saturation Dans une modélisation simple d'un système à deux niveaux fermé, l'intensité émise évolue avec la puissance d'excitation selon la relation

$$I = I_{sat} \frac{P}{P + P_{sat}}, \quad (4.2.11)$$

où P_{sat} est la puissance de saturation de l'objet, P la puissance du laser incident, et I_{sat} l'intensité d'émission de saturation. En excitation continue, et à saturation, l'intensité mesurée s'exprime comme

$$I_{exp,cw} = \frac{\eta_{coll}\eta_{tot}}{\tau_{FS}}, \quad (4.2.12)$$

avec τ_{FS} le temps de vie de l'émetteur, η_{coll} l'efficacité de collection en espace libre, et η_{tot} le rendement quantique de l'émetteur avec les ailes de phonons. En excitation impulsionnelle, l'intensité à saturation s'écrit

$$I_{exp,pulse} = \eta_{coll}\eta_{tot}f_{rep}, \quad (4.2.13)$$

où $I_{exp,pulse} = I_{sat,pulse}\eta_{coll}$ est le nombre de coups enregistré par le détecteur et f_{rep} la fréquence de répétition du laser. Le rapport des intensités mesurées à saturation sous excitation continue et impulsionnelle permet d'estimer le temps de vie comme

$$\tau_{FS} = \frac{1}{f_{rep}} \frac{I_{exp,pulse}}{I_{exp,cw}}. \quad (4.2.14)$$

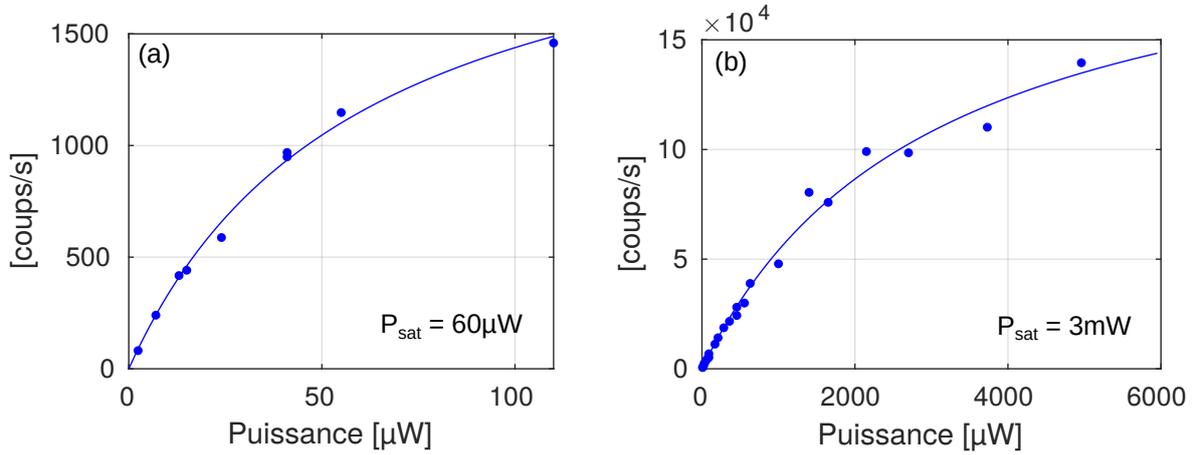


Figure 4.2.6: Mesures de saturation de *Dracocéphale* en espace libre, sous excitation impulsionnelle (a) et continue (b), à $\lambda = 1064\text{nm}$. L'ordonnée correspond aux nombres de coups par seconde enregistrés par la caméra InGaAs.

Expérimentalement, les lasers d'excitation impulsionnels et continus passent par le même chemin optique, via le substrat, et les photons sont collectés en espace libre via le chemin "confocal". Le laser impulsionnel consiste en un laser super-continuum⁶ utilisé sur sa longueur d'onde fondamentale $\lambda_{exc,pulse} = 1064 \pm 10\text{ nm}$, de fréquence de répétition $f_{rep} = 38.26\text{ MHz}$, et de temps d'impulsion typique de 10 ps. Le laser continu est un laser Titane:Saphir accordable sur la gamme 950 nm - 1100 nm, utilisé à $\lambda_{exc,cw} = 1064\text{ nm}$ et de largeur 3 GHz.

Les photons collectés sont analysés au réseau le plus dispersif et leurs spectres sont modélisés par 3 lorentziennes, comme pour le spectre en figure 4.2.3.(b). Ici, la saturation prend en compte tout le spectre. Sous excitation impulsionnelle, la saturation est atteinte

⁶Fianium SC400

à $P_{sat,pulse} = 60 \mu\text{W}$, et $I_{exp,pulse} = 2300$ coups/s. Sous excitation continue, la puissance de saturation vaut $P_{sat,cw} = 3 \text{ mW}$ et $I_{exp,cw} = 2.2 \cdot 10^5$ coups/s, après modélisation par l'expression 4.2.11. Sans aucune autre hypothèse, on peut en déduire une estimation du temps de vie de l'émetteur en espace libre, $\tau_{FS} = 271\text{ps}$. Enfin, grâce au tableau des efficacités de collection en espace libre du chapitre 2, et grâce à l'expression 4.2.13, le rendement quantique de l'ensemble du spectre est estimé en saturation impulsionnelle à $\eta_{tot} = 1.7\% \pm 0.3\%$, pour $P > 60 \mu\text{W}$. Pour ce tube, le facteur de Debye-Waller a été calculé à 0.66, ce qui donne un rendement quantique de la ZPL de $\eta_{QY} = 1.1\% \pm 0.3\%$.

Temps de déclin Les dispositifs pour les mesures de temps de déclin ont été présentés en figure 4.1.6, pour les mesures de temps de vie en espace libre et en cavité respectivement. Lorsqu'un photon de l'excitation impulsionnelle est absorbé par l'émetteur en espace libre, il a une probabilité η_{tot} de se désexciter radiativement pendant son temps de vie τ_{FS} . Ce photon est ensuite détecté par un SSPD avec sa fonction de réponse instrumentale.

Les temps de stockage ont été mesurés à la longueur d'onde d'émission du tube *Dra-cocéphale*, et valent entre 7 et 9 ps selon le mode, ce qui est une contribution négligeable en comparaison des temps de vie observés ($> 100\text{ps}$) et de l'IRF mesurée ($\sim 80\text{ps}$). Ainsi les temps de déclin mesurés en cavité et en espace libre peuvent directement se comparer entre eux. Les temps de vie en espace libre et en cavité (à $p = 7$) ont été représentés en figure 4.2.7 en bleu, et l'IRF a été superposée pour (a) et (b).

Deux séries de données ont été réalisées à trois jours d'intervalle. Les temps de vie obtenus par modélisation du signal sont donnés dans le tableau suivant pour chaque mode p avec le volume de mode effectif associé V_{eff}/λ^3 . La valeur moyenne de ces temps de vie est divisée par le temps de vie en espace libre. Le facteur de Purcell est calculé avec la relation 4.2.6 en prenant $\eta_{QY} = 1.1\%$. Les barres d'erreur sur le facteur de Purcell sont données principalement par celles du rendement quantique qui sont de 30%.

En égalisant l'expression 4.2.6 avec l'expression du facteur de Purcell $F_P^* = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q_{eff}}{n^3} \frac{\lambda^3}{V_{eff}}$, on peut exprimer le rapport des temps de vie comme,

$$\frac{\tau_{FS}}{\tau_{cav}} = 1 + \eta_{QY} \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q_{eff}}{n^3} \frac{\lambda^3}{V_{eff}}. \quad (4.2.15)$$

Le rapport des temps de déclin est donc une fonction linéaire de $\frac{\lambda^3}{V_{eff}}$ simple à modéliser. Cette relation est tracée en figure 4.2.7.(c) en trait plein bleu. La pente de cette fonction linéaire permet de vérifier nos évaluations de η_{QY} et de Q_{eff} en supposant l'un connu et en déduisant l'autre. En prenant $Q_{eff} = 3100$, calculé avec $Q_{cav} = 10740$ à 1275

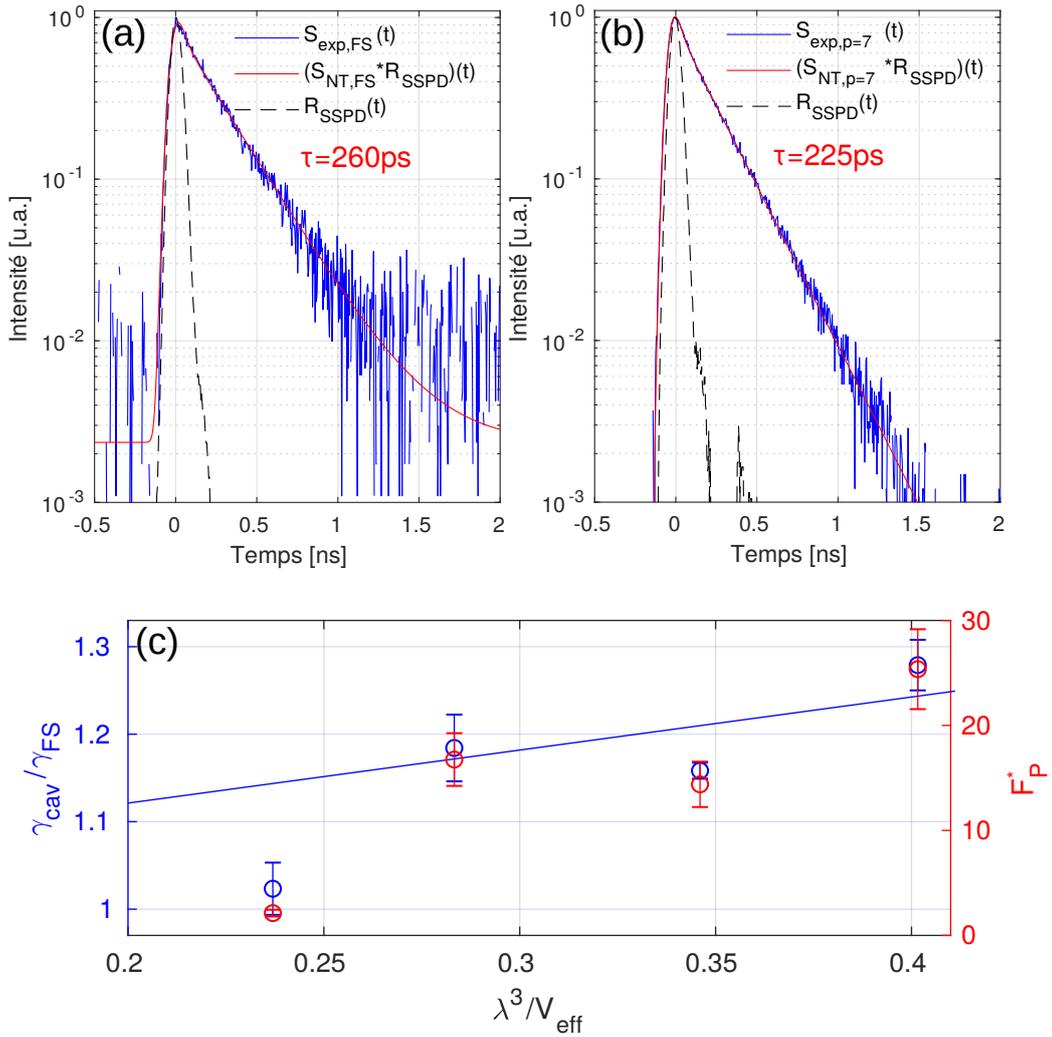


Figure 4.2.7: Mesure du temps de vie de *Dracocéphale* (bleu) en espace libre (a) et en cavité (b) avec leur modélisation (rouge) et leur IRF (noir). (c) Rapport des taux de déclin en cavité et en espace libre pour différents volume de mode, et facteur de Purcell F_P^* associé.

p	6	7	8	9	FS
$\tau_{cav,1}[\text{ps}]$	197	222	210	244	260
$\tau_{cav,2}[\text{ps}]$	210	227	230	265	260
$V_{eff}[\lambda^3]$	2.49	2.89	3.53	4.22	-
$F_{P,exp}^*$	25 ± 8	14 ± 4	17 ± 5	2 ± 1	-
$F_{P,th}^*$	23	20	16	14	-

Figure 4.2.8: Tableau récapitulatif des temps de vie mesurés pour les deux séries de données annotés par l'indice 1 ou 2. Les volumes effectifs sont obtenues par simulation comme décrit au chapitre 3. Les valeurs expérimentales du facteur de Purcell sont calculées en prenant la valeur moyenne des temps de vie mesurés ainsi que $\eta_{QY} = 1.1\% \pm 0.3\%$, et les valeurs théoriques du facteur de Purcell avec $Q_{cav} = 3131$ et $n = 1.6$.

nm et $Q_{em} = 4400$, alors $\eta_{QY} \simeq 2.7\% \pm 0.3\%$, ce qui est deux fois plus grand que le rendement quantique mesuré en espace libre, mais relativement proche tout de même. Les incertitudes proviennent principalement des efficacités de collection et de l'incertitude de la polarisation sur l'émetteur.

Supposons désormais que $\eta_{QY} = 1.1 \pm 0.3\%$ comme mesuré en espace libre. Alors dans ce cas, on trouve $Q_{eff} = 8500 \pm 2500$, ce qui conduit à un facteur de qualité de l'émetteur $Q_{em} = 3400 \pm 1000$ en prenant $Q_{cav} = 10740$. La largeur de l'émetteur serait donc de 290 ± 100 μeV contre 220 μeV comme mesurée en espace libre. Nos mesures sont donc cohérentes les unes avec les autres, malgré les incertitudes de 30% dues à l'évaluation des efficacités de collection.

Toujours en supposant $\eta_{ZPL} = 1\%$, le facteur de Purcell a été calculé et tracée en figure 4.2.7.(c) sur l'axe de droite, et atteint $F_P^* = 25 \pm 8$ pour le mode $p = 6$, de volume $\frac{\lambda^3}{V_{eff}} = 0.4$, ce qui est cohérent avec les valeurs calculées théoriquement pour $Q_{ém} = 4400$, voir tableau 4.2.8. On remarque notamment que le facteur de Purcell expérimental s'effondre pour le mode $p = 9$. Ceci est dû au taillage en pointe de la fibre. Les bords du plateau font un effet de pointe qui créent des modes de fuite additionnels qui abaissent dramatiquement la longueur de stabilité de la cavité.

4.2.2.3 Discussion

La comparaison des temps de vie donne un facteur de Purcell de 25 alors que la comparaison des flux de photons donnent un facteur de Purcell 6 fois moindre pour le même mode de cavité. Il semble donc que nous ne récupérons pas tous les photons émis dans la cavité, ce qui fausse notre comparaison des flux. Cette mauvaise collection peut être due à une mauvaise évaluation des efficacités de collection ou à des effets plus microscopiques, comme un couplage à un état noir ou de la diffusion spectrale ou même les vibrations de

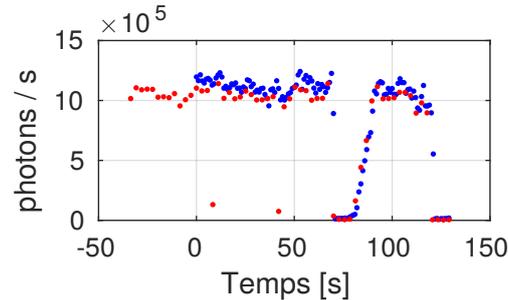


Figure 4.2.9: Nombre de photons collectés par les SSPD (bleus) et par le détecteur InGaAs (rouge) normalisés par les efficacités de collection respectives.

la cavité.

Afin de vérifier si les efficacités de collection ont été correctement estimées, les flux de photons d'un émetteur couplé à la cavité au mode $p = 6$ issus de la cavité par le substrat et par la fibre usinée sont enregistrés simultanément, sous une puissance d'excitation de $150 \mu\text{W}$ à $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$. Le spectre du flux de photons issu de la cavité par le substrat est enregistré avec le spectromètre et le détecteur InGaAs avec un temps d'intégration de 1 s. Le nombre de photons est déduit de l'intégrale du spectre normalisé par l'efficacité de collection. Le flux de photons issu de la cavité par la fibre usinée est détecté par les SSPD et numériquement enregistré avec la carte d'acquisition ultra-rapide. La carte d'acquisition enregistre le temps d'arrivée de tous les photons. En post-analyse, le nombre de photons arrivant par 1 s est compté pour correspondre au temps d'intégration du détecteur InGaAs. Ce nombre de photons détecté est ensuite normalisé par les efficacités de collection correspondantes.

Dans un premier temps, nous souhaitons vérifier les probabilités qu'ont les photons de fuir la cavité par la fibre ou le substrat. Pour cela, nous omettons dans les efficacités de collection les probabilités de collecter les photons par le substrat ou par la fibre usinée comme calculées dans la première ligne du tableau 4.1.2. Le signal observé est donné en figure 4.2.9. L'origine des temps est pris comme le début d'acquisition du second détecteur. On observe que les nombres de photons enregistrés sur les deux canaux sont sensiblement égaux et suivent les même dynamiques qui sont donc celles du couplage cavité/émetteur. La chute brutale de signal sur les deux détecteurs à 60 s correspond à un saut de la cavité qui est alors hors-résonance avec l'émetteur. La pente aux alentours de 80 s correspond à l'action de l'utilisateur cherchant à remettre la cavité en résonance. Notons que pour avoir les spectres les moins bruités avec le détecteur InGaAs, une mesure de référence est faite pour chaque spectre en obstruant l'entrée du spectromètre. Cette mesure de référence s'ajoute au temps d'intégration et au temps de réponse de la caméra,

ce qui conduit à un délai de 2.8 s entre chaque point. Le rapport des flux de photons, $\frac{\phi_{subs}}{\phi_{fibre}} \simeq 50\%$ donne la probabilité qu'à un photon de fuir la cavité par le substrat plutôt que par la fibre usinée. On peut le comparer à la probabilité calculée dans le tableau 4.1.2 qui vaut $\frac{\phi_{subs}}{\phi_{fibre}} \simeq 55\%$, ce qui est suffisamment proche pour conclure que les évaluations des efficacités de collection semblent correctes.

La diffusion spectrale et les vibrations de la cavité peuvent s'inscrire dans le même processus qui est le désaccord cavité-émetteur. Lorsque la cavité est désaccordée par rapport à l'émetteur, le flux de photons est temporairement réduit. La diffusion spectrale observée en espace libre sous 1 s d'intégration est de l'ordre de 70 μeV quand la cavité vibre sur une plage de 250 μeV environ. Cependant, soulignons que l'amplitude de diffusion spectrale observée est déjà le résultat d'une moyenne et qu'elle peut être plus grande en réalité si l'émetteur est spectralement plus fin. Un modèle est actuellement en cours de développement qui nous permettrait d'expliquer une éventuelle perte de photons par ce biais.

4.2.3 Couplage des phonons à la cavité

Dans cette partie nous cherchons à reconstruire le spectre d'efficacité de l'émetteur en fonction du désaccord. Pour cela nous considérons en première approche une cavité sans vibrations plus fine que l'émetteur. Nous pouvons soit intégrer le flux de photons en sortie de la cavité pour chaque longueur L de la cavité et reconstruire en post-analyse un spectre qui correspond à l'efficacité β , soit nous pouvons moduler la longueur de la cavité autour de la résonance de l'émetteur et intégrer suffisamment longtemps pour obtenir un spectre que nous nommerons *profil spectral*, noté P_{bal} . Ces deux méthodes sont schématisés sur la figure 4.2.10.(b). L'efficacité et le profil spectral sont identiques dans le cas d'une cavité fine sans vibrations, mais ce n'est pas le cas lorsque la cavité n'est pas considérée comme fine spectralement devant l'émetteur ou lorsqu'elle est soumise à des vibrations. Expérimentalement, la méthode d'intégration du flux pas à pas est relativement lente, de l'ordre de 20 min, avec un risque d'un événement de diffusion spectrale ou de blanchissement pendant la mesure, alors que la modulation de la cavité ne prend qu'une minute.

La longueur de la cavité est modulée avec un signal sinusoïdal d'amplitude pic à pic de 60 nm à une fréquence de 65 Hz. La vitesse de la cavité est donc d'environ 4 $\mu\text{m/s}$ contre environ une vitesse de vibration d'environ 1 $\mu\text{m/s}$ (voir 4.1.5). Le déplacement spectral sera alors au minimum de 13 nm au mode $p = 9$, ce qui est suffisant pour couvrir l'entièreté du spectre de *Dracocéphale*, tout en s'affranchissant des vibrations. Les profils

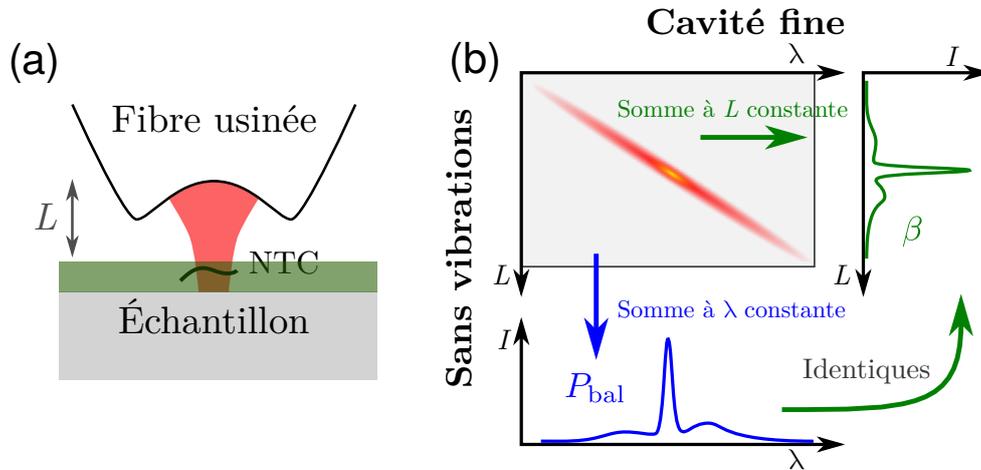


Figure 4.2.10: Schéma du déplacement de la cavité (a) qui permet de reconstruire soit le profil spectral P_{bal} , soit l'efficacité β . Adapté de [63].

spectraux de *Dracocéphale* obtenus en cavité sont superposés au spectre en espace libre en figure 4.2.11 et normalisés par leur maxima. L'énergie d'émission de la ZPL peut se décaler du fait de la diffusion spectrale. Pour mieux observer l'influence de la cavité sur le profil spectral, ils ont été recentrés sur l'énergie d'émission en espace libre. Afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, 10 profils spectraux sont enregistrés pour chaque mode, centrés et sommés.

4.2.3.1 Observations expérimentales

Sur les profils spectraux présentés en figure 4.2.11, on observe que les ailes de phonons sont plus marquées en cavité qu'en espace libre, comparativement à la ZPL. De plus, plus le mode p diminue et plus les ailes sont marquées. Le rapport signal sur bruit du mode $p=8$ est relativement faible comparativement aux autres modes et peut s'expliquer par l'inhibition de l'excitation par la cavité comme déjà discuté dans la section précédente. On note par ailleurs que les ailes de phonons au mode $p = 8$ sont plus faibles que celles des autres mode de cavité. Du fait des variations de la puissance d'excitation en cavité, on peut se demander si une élévation locale de la température serait à l'origine d'un couplage aux modes de phonons plus grand.

Afin de vérifier que ce changement de spectre est dû à un effet de cavité et non pas à une élévation locale de la température, nous avons réalisé deux études. D'une part, une étude en température a été menée en espace libre pour observer la contribution des phonons sur le spectre (figure 4.2.12.(a)). D'autre part, une étude en puissance en cavité, à $p = 6$, et en espace libre, ont été réalisées pour observer l'influence de la puissance

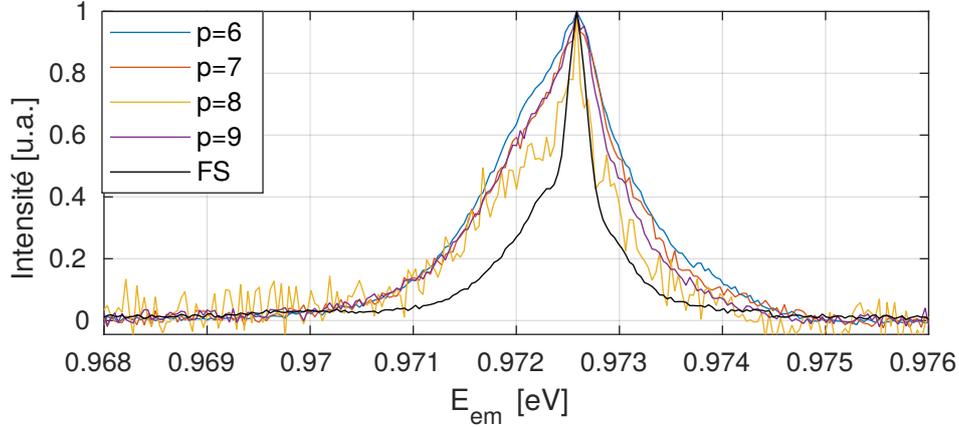


Figure 4.2.11: Reconstruction des spectres en cavité modulée pour différents modes p incidente en cavité.

Étude en température Notre cryostat est doté de thermo-résistances chauffantes qui permettent de contrôler la température précisément. La température de l'échantillon est mesurée grâce à une thermo-résistance fixée sur le porte-échantillon. Pour chaque température, 30 à 100 spectres sont enregistrés à la suite en espace libre, recentrés et moyennés pour améliorer le rapport signal sur bruit. Les spectres ainsi obtenus sont tracés en figure 4.2.12.(a) pour plusieurs températures, mais à puissance d'excitation constante $P=1$ mW. On remarque qu'en augmentant la température, les ailes de phonons contribuent plus au spectre. Dans une approche un peu simpliste, la ZPL a été ajustée par une fonction lorentzienne et l'intensité restante sur les ailes de phonons est intégrée (surlignage en figure 4.2.12.(b)) puis tracée en fonction de la température en figure 4.2.12.(c). Le rapport des intensités provenant des rPSB et bPSB est tracée en fonction de la température, et il peut s'écrire analytiquement comme (voir chapitre 1),

$$\frac{I_{bPSB}(\epsilon)}{I_{rPSB}(-\epsilon)} = \frac{n_\epsilon}{1 + n_\epsilon} = \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right), \quad (4.2.16)$$

en prenant pour origine l'énergie de la ZPL. Les intensités ainsi mesurées ont été ajustées par cette fonction sur la figure 4.2.12.(c) en rouge, avec $\epsilon = 0.91$ meV en paramètre libre. L'ajustement n'est pas satisfaisante et montre les limites de cette approche élémentaire. En réalité, ces spectres sont modélisables par une fonction complexe qui prend en compte l'ensemble des processus d'interaction de l'exciton avec les phonons acoustiques, y compris les termes d'ordres élevés [66, 67, 68]. Un exemple de ce modèle est donné en figure 4.2.12.(b), en rouge et présente un excellent accord avec les mesures. Il faut donc retenir

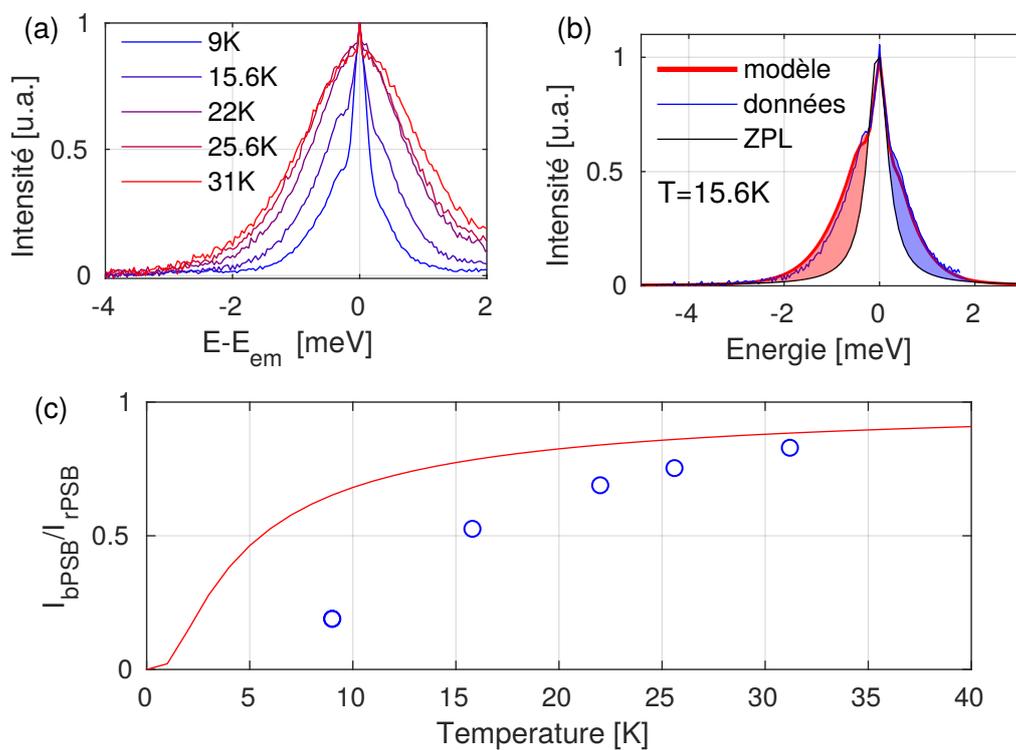


Figure 4.2.12: Influence de la température (a) sous puissance incidente $P=1$ mW. (b) Exemple de modélisation (rouge) d'un exciton en interaction avec les phonons acoustiques à partir des données à $T=15.6$ K (bleu). Les PSB sont surlignées en rouge pour la rPSB et en bleu pour la bPSB. (c)

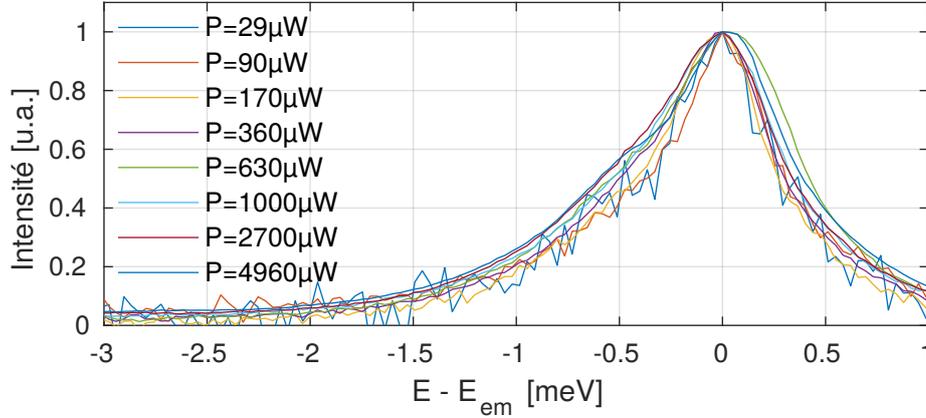


Figure 4.2.13: Spectres normalisés du même nanotube pour différentes puissances comprises entre 30 μW et 5 mW à $T=9$ K. La ZPL n'est pas bien définie car les fentes du spectromètres n'étaient pas suffisamment fermées.

qu'à basse température, une élévation de quelques Kelvin se traduit par un rapport des intensités entre la bPSB et la rPSB qui tend à s'équilibrer. Ainsi lorsque la température gagne 6 K, passant de 9 K à 15.8 K, le rapport des intensités est multiplié par 3. Les ailes de phonons sont donc à basse température un thermomètre *in situ* très sensible aux petites variations de température qui peut être utilisé pour étudier un effet d'échauffement local par exemple.

Toujours en espace libre, une étude en puissance a été menée, dont les spectres sont représentés en figure 4.2.13, enregistré avec le même temps d'intégration, $t=10$ s. On observe une légère augmentation de la rPSB lorsque la puissance passe de 29 μW à 5 mW, faisant passer l'amplitude de la rPSB de 0.42 à 0.6 environ, ce qui correspondrait à une élévation de température de 2 K à 3 K, d'après les courbes en température. Pour observer une élévation de température de 3 K il faut multiplier la puissance d'excitation d'un facteur 100. La puissance d'excitation a donc une influence négligeable sur le phénomène observé en cavité, en figure 4.2.11, puisqu'au pire des cas, la puissance locale d'excitation en cavité est 1.4 fois supérieure à la puissance incidente en espace libre (voir section précédente). Notons que le raisonnement est basé uniquement sur l'amplitude de la rPSB qui surestime l'élévation de température. En effet, l'augmentation de la puissance d'excitation favorise la diffusion spectrale de l'émetteur induisant un élargissement de la ZPL. L'augmentation des PSB peut donc être dû à de la diffusion spectrale et pas seulement à une élévation de température, ce qui renforce l'absence d'influence de la puissance sur la température locale.

La déformation du spectre observé en figure 4.2.11, provient donc d'un effet de cav-

ité indépendant des variations de température, et indépendant de la puissance. Ce phénomène a par ailleurs déjà observé au sein de notre équipe et a conduit à une modélisation brièvement décrite dans le paragraphe suivant [153].

4.2.3.2 Modélisation

Le modèle développé dans le chapitre précédent permet d'explicitier l'efficacité β , définie comme le nombre de photons qui sort de la cavité pour un cycle d'excitation. Cette efficacité s'exprime en fonction des spectres d'absorption S_{abs} et d'émission S_{em} de l'émetteur, pris à la pulsation de la cavité ω_{cav} [153, 68],

$$\beta(\omega_{cav}) = \frac{g^2 \kappa \tilde{S}_{em}(\omega_{cav})}{g^2(\kappa \tilde{S}_{em} + \gamma \tilde{S}_{abs}) + \gamma \kappa}, \quad (4.2.17)$$

où \tilde{S} représente la convolution du spectre S avec la transmission de la cavité T_{cav} , centrée sur 0 et normalisée telle que $\int T_{cav}(\omega) d\omega = 1$. Ainsi $\tilde{S} = S * T_{cav}$, où S est le spectre normalisé tel que $\int S(\omega) d\omega = 2\pi$, et les grandeurs κ , γ et g représentent respectivement les taux de relaxation de la cavité, de l'émetteur et le couplage.

Dans le cas d'une cavité fine devant la largeur de l'émetteur et en absence de vibrations de la cavité, la reconstruction du spectre en modulant la cavité, nommé *profil spectral* et noté P_{bal} , et la reconstruction du spectre en intégrant le nombre de photons moyen émis pour chaque longueur L , nommé *profil d'efficacité* et noté β , sont identiques (Fig. 4.2.14.(a)). Pour une cavité fine soumise à des vibrations mécaniques, le profil spectral reste inchangé mais le profil d'efficacité est modulé par les vibrations, et s'écrit alors $\beta * D_{vib}$, avec D_{vib} la distribution des vibrations (Fig. 4.2.14.(c)).

Dans nos expériences, les facteurs de qualité typiques valent $Q_{cav} \simeq 1.10^4 - 2.10^4$ ce qui conduit à des largeurs de cavité 50 – 100 μeV contre typiquement 200 μeV pour les meilleurs émetteurs. Les cavités ne peuvent donc pas être considérées comme très fines devant l'émetteur et le lien entre le profil spectral et le profil d'efficacité n'est pas établi analytiquement. Même si des travaux théoriques permettent de calculer l'efficacité pour toute largeur de cavité [68], ils ne donnent pas accès aux profils spectraux. Pour une cavité sans vibrations (Fig. 4.2.14.(b)), il reste acceptable de supposer que le profil d'efficacité et le profil spectral peuvent être reliés par

$$\beta(\omega_{cav}) \simeq (P_{bal} * T_{cav})(\omega_{cav}). \quad (4.2.18)$$

Si la cavité est soumise aux vibrations (Fig. 4.2.14.(d)), cette relation devient

$$(\beta * D_{vib})(\omega_{cav}) = (P_{bal} * (T_{cav} * D_{vib}))(\omega_{cav}). \quad (4.2.19)$$

Les spectres reconstruits par balayage donnent accès à la grandeur $P_{bal} * T_{cav} * D_{vib}$ que nous souhaitons modéliser par $\beta * D_{vib}$. La distribution des vibrations consiste en un spectre supposé gaussien (pour des vibrations indépendantes) dont la largeur est donnée par le spectre de transmission de la cavité en lampe blanche. Deux inconnus persistent dans l'expression de $\beta * D_{vib}$ que sont le taux de couplage g , qui sera utilisée comme paramètre libre de modélisation, et le spectre d'absorption S_{abs} . Celui-ci n'a pour l'instant jamais été observé à l'échelle de l'objet unique et à température cryogénique. Cependant, pour un exciton localisé en interaction avec un bain de phonon, Huang et Rhys ont prédit que le spectre d'absorption S_{abs} était le symétrique du spectre d'émission S_{em} par rapport à la ZPL [166]. Ainsi \tilde{S}_{abs} sera pris comme

$$\tilde{S}_{abs}(\omega) \simeq \tilde{S}_{em}(2\omega_{em} - \omega). \quad (4.2.20)$$

Avec cette nouvelle relation, l'efficacité β peut se calculer avec pour seul paramètre libre g . Le taux de relaxation de l'émetteur γ , et celui de la cavité κ ont été mesurés dans la section précédente, ce qui permet d'ajuster les profils spectraux obtenus, comme présenté en figure 4.2.15.(a) et donne ainsi accès au paramètre de couplage g qui est laissé comme seul paramètre libre lors de l'ajustement. Le couplage g déduit de l'ajustement pour chaque mode a été tracé en fonction de $\sqrt{\lambda^3/V_{eff}}$ sur la figure 4.2.15.(b), dont la relation doit être linéaire au vu de la relation ???. La courbe rouge est une fonction linéaire ajustant les points expérimentaux.

Le facteur effectif Q_{eff} peut se réécrire en fonction de différentes pertes à résonance comme

$$Q_{eff} = \frac{\omega_{cav}}{\kappa + \gamma + \gamma^*} = \frac{\omega_{cav}}{\gamma_{tot}}, \quad (4.2.21)$$

ce qui permet d'écrire le couplage g comme

$$g = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{3\omega_{cav}\gamma_R}{n^3}} \sqrt{\frac{\lambda^3}{V_{eff}}}. \quad (4.2.22)$$

4.2.3.3 Discussion

Les facteurs de couplage déduits de cette méthode sont trois fois plus grands que ceux évalués par les mesures de temps de vie. Ces deux mesures sont pourtant indépendantes

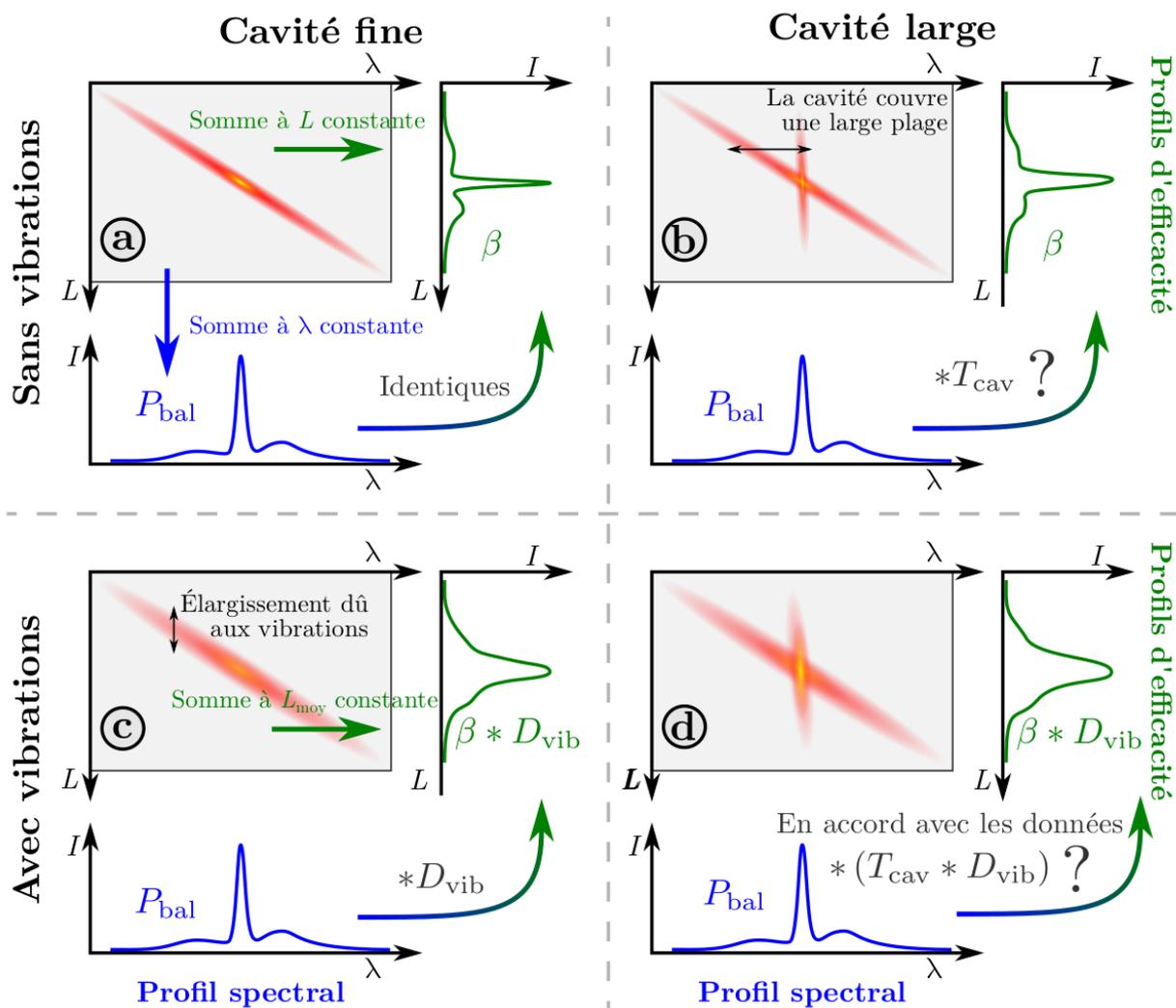


Figure 4.2.14: Schéma du lien entre profil d'efficacité et profil spectral dans le cas (a) d'une cavité fine sans vibrations, (b) d'une cavité large sans vibrations, (c) d'une cavité fine avec vibrations et (d) d'une cavité avec vibrations. Tiré de [63].

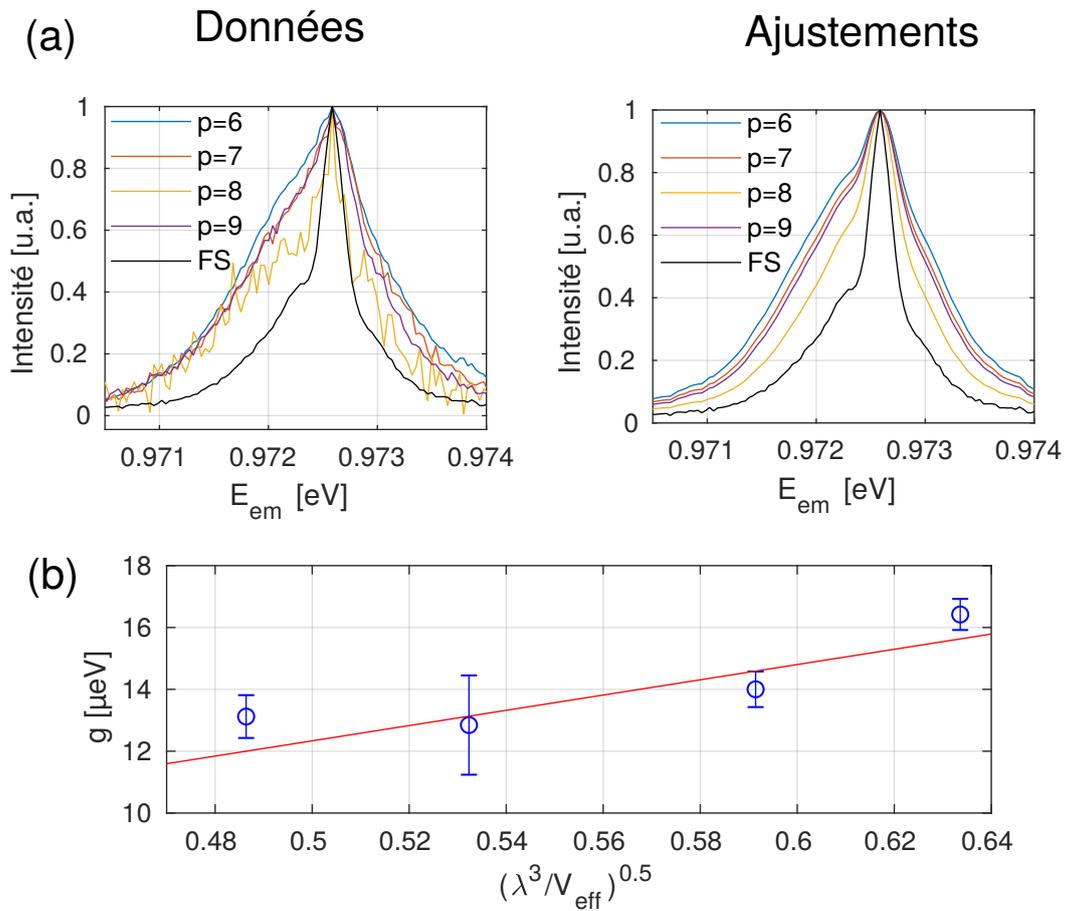


Figure 4.2.15: (a) Comparaison des données et de leurs ajustements avec la fonction d'efficacité β . (b) Facteurs de couplage g en fonction de $\sqrt{\lambda^3/V_{eff}}$ ajusté par une fonction linéaire.

et robustes. Cette incohérence peut être due au désaccord de la cavité et de l'émetteur du fait des vibrations ou de la diffusion spectrale. Lorsqu'une mesure de temps de vie est menée, la cavité et l'émetteur peuvent se désaccorder conduisant à deux phénomènes. D'une part lorsque l'accord spectral n'est pas maximisé, le couplage entre l'émetteur et la cavité n'est pas optimal, ce qui abaisse le facteur de Purcell et donc allonge le temps de vie de l'émetteur en cavité. D'autre part, le désaccord réduit l'efficacité de couplage, ce qui réduit le nombre de photons collectés. Ces deux éléments conduisent à considérer un taux de relaxation effectif γ_{eff} qui peut s'écrire comme une moyenne des taux de relaxation sur tous les désaccords $\gamma(\delta)$ entre la cavité et l'émetteur, pondéré par la probabilité du désaccord $P(\delta)$ et l'efficacité prise au désaccord, $\beta(\delta)$

$$\gamma_{eff} \propto \frac{\int \beta(\delta)P(\delta)\gamma(\delta)d\delta}{\int \beta(\delta)P(\delta)d\delta}. \quad (4.2.23)$$

Qualitativement, l'émission de photons est largement privilégiée lorsque la cavité est en résonance avec l'émetteur, ce qui conduit à une contribution importante de $\gamma_{cav} = \gamma(\delta = 0)$ dans γ_{eff} . Cependant les contributions secondaires du désaccord impacte suffisamment les temps de vie pour les fausser. Actuellement, nous cherchons à approfondir ces relations pour quantifier plus précisément les contributions du désaccord de la cavité et de l'émetteur.

4.3 Source de photons uniques

Le taux d'émission de nos nano-émetteurs peut donc être amélioré d'un facteur 25 dans la configuration $p = 6$. Reste à démontrer les propriétés d'émission de photons uniques. Bien que l'émission de photons uniques sur des SWCNTs greffés a déjà été démontrée par plusieurs équipes [15, 152], elle n'avait jamais été observé dans notre équipe pour ce type de matériaux et dans les bandes télécoms. J'ai démontré pendant ma thèse l'émission de photons uniques en cavité sous excitation impulsionnelle et continue.

L'émission de photons uniques est décrite par le biais de la statistique d'une source lumineuse.

4.3.1 Corrélation d'intensité du second ordre

Une source lumineuses peut être caractérisée suivant les fluctuations statistiques de son émission. On note \bar{n} le nombre moyen de photons émis par unité de temps et Δn les fluctuations. Les fluctuations Δn d'une source lumineuse peuvent se mesurer précisément

grâce à la fonction de corrélation du second ordre, notée $g^2(\tau)$. Dans cette partie, nous expliciterons son expression puis le critère d'émission de photons uniques.

La fonction de corrélation s'écrit en fonction de l'intensité $I(t)$ comme

$$g^2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} = \frac{\langle \mathcal{E}^*(t)\mathcal{E}^*(t+\tau)\mathcal{E}(t+\tau)\mathcal{E}(t) \rangle}{\langle \mathcal{E}^*(t)\mathcal{E}(t) \rangle \langle \mathcal{E}^*(t+\tau)\mathcal{E}(t+\tau) \rangle}, \quad (4.3.1)$$

où $\langle . \rangle$ désigne la valeur moyenne temporelle sur des temps longs et \mathcal{E} le champ électrique. En considérant le champ dans son régime quantique, la fonction de corrélation se réécrit

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2 t_2; \mathbf{r}_2 t_2, \mathbf{r}_1 t_1) = \frac{\langle \hat{E}^-(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{E}^-(\mathbf{r}_2, t_2) \hat{E}^+(\mathbf{r}_2, t_2) \hat{E}^+(\mathbf{r}_1, t_1) \rangle}{\langle \hat{E}^-(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{E}^+(\mathbf{r}_1, t_1) \rangle \langle \hat{E}^-(\mathbf{r}_2, t_2) \hat{E}^+(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle} = \frac{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle^2}, \quad (4.3.2)$$

avec le champ électrique $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{E}}^+(\mathbf{r}, t) + \hat{\mathbf{E}}^-(\mathbf{r}, t)$, où $\hat{\mathbf{E}}^-(\mathbf{r}, t)$ est le conjugué hermitien de $\hat{\mathbf{E}}^+(\mathbf{r}, t)$, $\hat{\mathbf{E}}^-(\mathbf{r}, t) = (\hat{\mathbf{E}}^+(\mathbf{r}, t))^\dagger$ et où $\hat{\mathbf{E}}^+(\mathbf{r}, t)$ s'exprime comme

$$\hat{\mathbf{E}}^+(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2\epsilon_0 V}} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp(-i\omega_{\mathbf{k}} t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (4.3.3)$$

Supposons désormais que le faisceau est divisé en 2 par une lame séparatrice. Le nombre de photons détectés pour chacun de ces deux nouveaux faisceaux vaut respectivement $n_1(t)$ et $n_2(t+\tau)$ où τ désigne le retard entre les deux détections. La fonction de corrélation peut alors se réécrire comme

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle n_1(t)n_2(t+\tau) \rangle}{\langle n_1(t) \rangle \langle n_2(t+\tau) \rangle}. \quad (4.3.4)$$

Cette expression de $g^{(2)}$ représente la probabilité jointe de détecter un photon à t avec le détecteur 1 et un photon avec le détecteur 2 à $t+\tau$. $g^{(2)}(0)$ représente alors la probabilité de détecter deux photons qui arrivent en même temps sur les deux détecteurs. Ainsi pour un délai $\tau \rightarrow +\infty$, $g^{(2)}(+\infty) = 1$ qu'importe le type de source car il ne peut subsister de corrélations sur des temps très longs. Nous pouvons alors définir 3 types de sources. Lorsque $g^{(2)}(0) < 1$, la source émet le plus souvent un seul photon à la fois, on parle alors de *dégroupement de photons* et la source est dite sub-Poissonienne. Si la source sub-Poissonienne est parfaite, alors $g^{(2)}(0) = 0$, et la source n'émet jamais plusieurs photons simultanément. Lorsque $g^{(2)}(0) > 1$, alors la source émet en moyenne plusieurs photons à la fois, on parle alors de *groupement de photons*. La source est dite thermique ou sur-Poissonienne. Le cas $g^{(2)}(0) = 1$ est le cas particulier d'une source cohérente ou

Poissonienne qui vérifie $g^{(2)}(\tau) = 1$ pour tout τ .

Nous souhaitons *in fine* mesurer la fonction de corrélation de l'émetteur qui est équivalent en première approximation à un système à deux niveaux, de niveau fondamental $|g\rangle$ et de niveau excité $|e\rangle$. On suppose ici un pompage non-résonnant avec une étape de relaxation rapide vers $|e\rangle$. En supposant que l'état excité de population N_e se désexcite avec un temps τ_{FS} et que l'état fondamental de population N_g est pompé vers l'état excité sous un taux r , alors ces populations obéissent aux relations suivantes

$$\begin{cases} \frac{dN_e}{dt} = -\frac{1}{\tau_{FS}}N_e + rN_g \\ N_g = 1 - N_e \end{cases}. \quad (4.3.5)$$

En imposant la condition initiale d'émission d'un photon à $t=0$, alors $N_e(t=0) = 0$ et la population de l'état excité s'écrit alors

$$N_e(t) = \frac{r\tau_{FS}}{1 + r\tau_{FS}}(1 - e^{-(r + \frac{1}{\tau_{FS}})t}). \quad (4.3.6)$$

La fonction d'auto-corrélation de ce système s'écrit alors

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{N_e(|\tau|)}{N_e(+\infty)} = 1 - \exp\left(-\left(r + \frac{1}{\tau_{FS}}\right)|\tau|\right). \quad (4.3.7)$$

Lorsque $\tau = 0$, $g^{(2)} = 0$. La fonction d'auto-corrélation d'un système à deux niveaux présente donc un creux aux retards nuls. Plus précisément, un pseudo-système à deux niveaux en matière condensée est considéré comme une source de photons uniques si $g^{(2)}(0) < 0.5$.

4.3.2 Interféromètre de Handbury-Brown et Twiss (HBT)

L'interféromètre de Handbury-Brown et Twiss est un outil permettant de mesurer les corrélations d'intensité entre photons provenant d'une ou plusieurs sources. Initialement développé pour l'astronomie, pour l'observation d'étoiles (sources super-Poissonienne) il est également largement utilisé dans la caractérisation de l'émission de photons uniques. L'interféromètre à proprement parler est schématisé en figure 4.3.1: un faisceau de photons est séparé en deux faisceaux de même intensité, chacun relié à un détecteur de photons uniques (ici, des SSPD). Les deux détecteurs sont connectés à un compteur d'évènements, qui donne directement la probabilité jointe de détecter un photon sur chacune des voies, avec un retard τ , à la condition que le temps typique entre deux coïncidences de photons soit plus grand que le temps mort des détecteurs. Plus précisément un des deux détecteurs enclenche l'horloge du compteur d'évènements lors de la détection d'un photon - il est

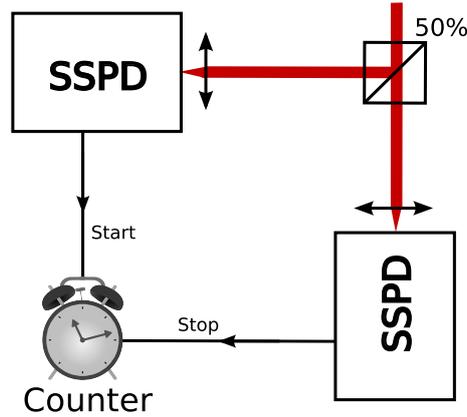


Figure 4.3.1: Schéma d'un interféromètre HBT.

nommé "Start" - et celle-ci mesure le retard τ au déclenchement du second - nommé "Stop". Un histogramme des évènements en fonction de leur temps d'arrivée est ainsi reconstruit en enregistrant un grand nombre d'évènements.

Expérimentalement, le compteur d'évènements est utilisé comme une carte d'acquisition rapide : tous les évènements détectés sur chacune des deux voies sont enregistrés avec leurs temps d'arrivée et les corrélations sont calculés numériquement en post-analyse. Cette technique permet de choisir les bornes de temps sur lesquels ont lieu les corrélations. L'histogramme obtenu doit dans tous les cas être normalisé pour les temps longs pour valider la condition $g^{(2)}(+\infty) = 1$.

La mesure d'auto-corrélation peut avoir lieu sous excitation impulsionnelle ou continue. Chacune de ces mesures a été réalisée sur l'émetteur *Dracocéphale* en cavité, déjà présenté en section 2.

4.3.2.1 HBT sous excitation impulsionnelle

Dans cette expérience le laser impulsionnel super-continuum Fianium SC-400 est utilisé sur sa longueur d'onde fondamentale ($\lambda_{exc} = 1064$ nm), soigneusement filtré spectralement, de durée d'impulsion 8.8 ps, séparés de $\tau_{rep} = 1/f_{rep} = 25.78$ ns, avec $f_{rep} = 38.26$ MHz la fréquence de répétition du laser. Un émetteur parfait émettrait au mieux un photon par cycle d'excitation, conduisant à une figure de corrélation périodique, de période τ_{rep} , dont les pics seraient de même intensité. Si l'émetteur est une source de photons uniques parfaite, le pic à $\tau = 0$ est absent. Pour un émetteur imparfait, la probabilité d'émettre un photon est pondérée par le rendement quantique qui conduit de la même façon à une figure périodique mais dont l'intensité des pics n'est pas égale. Le pic à $\tau = 0$ peut exister, et l'émetteur est une source de photons uniques si $g^{(2)}(0) < 0.5$, valeur qui

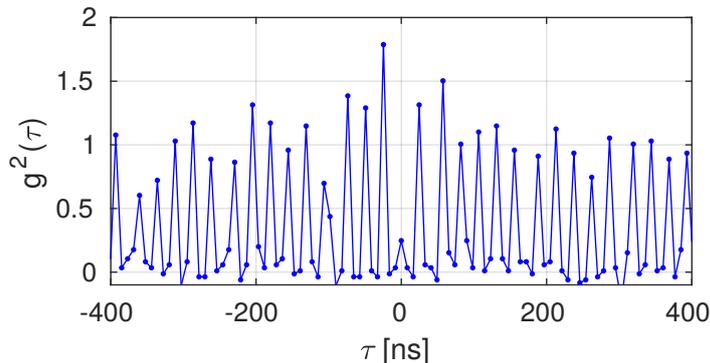


Figure 4.3.2: Corrélations d'intensité de *Dracocéphale* sous excitation impulsionnelle. $g^{(2)}(0) = 0.25$.

correspond à l'autocorrélation d'une source constituée de 2 émetteurs de photons uniques parfaite. Pour calculer $g^{(2)}(0)$, il faut prendre dans ce cas l'intégrale du pic normalisé par les intégrales des pics à $\tau = +\infty$.

La corrélation d'intensité obtenue pour l'émetteur *Dracocéphale* sous excitation impulsionnelle est présentée en figure 4.3.2, avec un échantillonnage de 4 ns. Cet émetteur est bien une source de photons uniques puisque $g^{(2)}(0) = 0.25 < 0.5$. Cependant, la valeur de $g^{(2)}(0)$ renseigne également sur la pureté de l'émission de photons uniques. Pour des SWCNTs avec et sans greffon, des valeurs de $g^{(2)}(0)$ ont été mesurés en-deçà de 0.1 [15, 61]. La valeur élevée de notre mesure a plusieurs origines possible. Il peut provenir d'un artefact expérimental que nous n'avons pas pu déceler par manque de temps (résidu réflexion parasite de laser par exemple), ou bien de l'excitation à résonance qui induit de la diffusion spectrale ou encore d'un comportement microscopique qui reste à explorer.

L'émission de photons uniques est de fait perturbée, car pour des temps inférieurs à 50ns les corrélations sont supérieures à 1 sur la figure 4.3.2, ce qui est caractéristique d'un groupement de photons. Afin d'étudier plus en détail ce phénomène, cette mesure a été répétée sous excitation continue.

4.3.2.2 HBT sous excitation continue

Nous utilisons désormais un laser continu à $\lambda_{exc} = 1064$ nm avec une puissance $P=2$ mW $= 0.67P_{sat,FS}$. Cette valeur de la puissance a été choisie comme un compromis entre le temps d'acquisition et le rapport signal sur bruit. Comme précédemment, la mesure est effectuée en cavité, à $p = 6$. Nous supposons ici que le taux de pompage est suffisamment faible devant le taux de relaxation pour le négliger dans l'équation 4.3.7. Il faut également prendre en compte l'IRF des détecteurs, $R_{SSPD}(t)$, dont le temps de réponse n'est pas

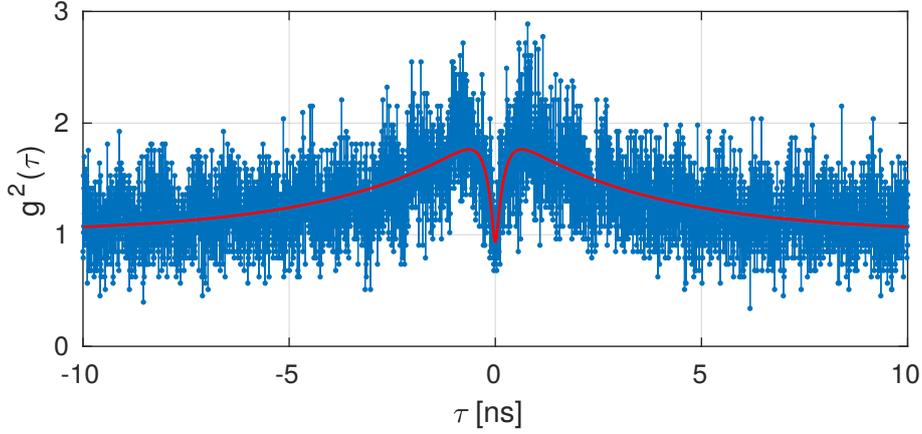


Figure 4.3.3: Corrélations d'intensité mesurées sur *Dracocéphale* en excitation continu, avec un échantillonnage de 4ps (bleu), et son ajustement par la fonction de corrélation 4.3.14 (rouge).

infiniment petit devant le temps de vie caractéristique de l'émetteur ($T_{SSPD} \simeq 80$ ps contre $\tau_{cav,p=6} = 200$ ps). Les corrélations s'écrivent alors

$$g_{exp}^{(2)}(\tau) = (g^{(2)} * R_{SSPD})(\tau). \quad (4.3.8)$$

Les corrélations d'intensité pour l'émetteur *Dracocéphale* sont représentées en figure 4.3.3 avec un échantillonnage de 4 ps. Observe un dégroupement de photons à $\tau = 0$ mais également un groupement de photons sur ± 10 ns autour de l'origine. Nous interprétons ce groupement de photons comme lié à un processus qui empêcherait l'exciton de se recombiner radiativement dans la fenêtre spectrale imposée par la cavité. L'origine physique de cet effet est méconnue mais peut être autant imputée à l'existence d'un état noir qui piège momentanément l'exciton qu'à de la diffusion spectrale qui désaccorde la cavité et l'émetteur. Au vu de l'échelle de temps en jeu nous excluons les vibrations mécaniques de la cavité dans les origines possible du désaccord émetteur-cavité, du fait de leurs fréquences de résonance inférieures à 10 kHz.

L'intermittence de l'émission peut être modélisée de la même façon que son origine provienne de la diffusion spectrale ou d'un état noir [110]. On peut considérer un système à trois niveaux, avec un état fondamental $|g\rangle$, un état excité $|e\rangle$ et un état noir $|d\rangle$, comme représenté sur la figure 4.3.4, avec leurs dynamiques respectives. Leurs populations sont respectivement notées N_g , N_e et N_d et suivent les équations

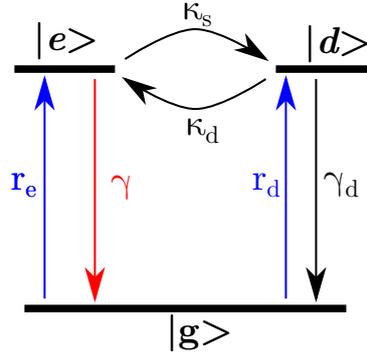


Figure 4.3.4: Schéma du système à trois niveaux. L'état fondamentale est pompé par un taux r vers l'état excité. Celui peut se désexciter radiativement vers l'état fondamental sous un taux γ et peut se piéger et se dépiéger vers l'état noir $|d\rangle$ avec les taux κ_s et κ_d respectivement.

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_g \\ N_e \\ N_d \end{pmatrix} (t) = \begin{pmatrix} -r & \gamma & \gamma_d \\ r_e & -\gamma - \kappa_s & \kappa_d \\ r_d & \kappa_s & -\kappa_d - \gamma_d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_g \\ N_e \\ N_d \end{pmatrix} (t). \quad (4.3.9)$$

Nous divisons ce système en deux, tel que N_g la population dans l'état fondamental et $N_1 = N_d + N_e$ la population qui peut donner lieu à une émission radiative. La somme des populations vérifie $N_g + N_1 = 1$ car il ne peut y avoir qu'un seul exciton à la fois dans notre système, ce qui implique $r = r_e + r_d$. L'évolution de ces populations suivent l'équation

$$\frac{dN_1}{dt} = rN_g - (\gamma + \gamma_d)N_1 \quad \text{d'où} \quad N_1(t) = \frac{r}{r + \gamma + \gamma_d} (1 - \exp(-(r + \gamma + \gamma_d)t)), \quad (4.3.10)$$

avec la condition initiale imposée $N_g(t = 0) = 1$.

Considérons désormais un deuxième sous-système constitué du système à deux niveaux d'une part et le niveau noir de l'autre. Nous notons $N_{2L} = N_g + N_e$ la population dans le système à deux niveaux et N_d celle dans l'état noir. Dans ce cas l'évolution de la population N_{2L} suit l'équation

$$\frac{dN_{2L}}{dt} = -(\kappa_s + \kappa_d)N_{2L} + \kappa_d \quad \text{d'où} \quad N_{2L}(t) = \frac{\kappa_d}{\kappa_s + \kappa_d} \left(1 + \frac{\kappa_s}{\kappa_d} \exp(-(\kappa_s + \kappa_d)t) \right), \quad (4.3.11)$$

toujours avec la condition initiale $N_g(t = 0) = 1$ qui implique cette fois $N_{2L}(t = 0) = 1$. Il est possible de vérifier que la relation

$$N_e(t) = N_{2L}(t)N_1(t) \quad (4.3.12)$$

est solution de l'équation différentielle sur N_e [167, 110]. Les corrélations de ce système s'écrivent alors

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{N_e(|\tau|)}{N_e(\infty)} = \left(1 + \frac{\kappa_s}{\kappa_d} \exp(-(\kappa_s + \kappa_d)|\tau|)\right) (1 - \exp(-(r + \gamma + \gamma_d)|\tau|)). \quad (4.3.13)$$

Pour prendre en compte la pureté de l'émission des photons uniques, un coefficient η est ajouté tel que les corrélations s'écrivent

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{N_e(|\tau|)}{N_e(\infty)} = \left(1 + \frac{\kappa_s}{\kappa_d} \exp(-(\kappa_s + \kappa_d)|\tau|)\right) (1 - \eta \exp(-(r + \gamma + \gamma_d)|\tau|)). \quad (4.3.14)$$

Enfin, pour modéliser correctement notre signal, la fonction de corrélation doit être convoluée avec la réponse instrumentale des SSPD, comme mentionné précédemment. Cette fonction est utilisée pour ajuster nos données expérimentales et est représentée en rouge sur la figure 4.3.3, où nous avons fixé $\gamma + \gamma_d = \gamma_{cav,p=6} = 1/\tau_{cav,p=6} = 5 \text{ ns}^{-1}$. En effet, si cet état noir existe bien, il se retrouve également dans le taux de décroissance de la photoluminescence que nous avons mesuré sous excitation impulsionnelle en figure 4.2.7. On peut noter dans ces conditions, $g^{(2)}(0) = \left(1 + \frac{\kappa_s}{\kappa_d}\right) (1 - \eta) \neq 0$. Sous excitation continue, une source est considérée comme quantique si $1 - \eta < 0.5$. L'ajustement des données permet d'extraire $1 - \eta = 0.41 < 0.5$. Nous retrouvons donc que l'émetteur en cavité est une source de photons uniques. Cette mesure permet également d'extraire les taux de piégeage/dépiégeage vers l'état noir. Ainsi nous avons pu extraire $\kappa_s = 0.14 \text{ ns}^{-1} \simeq \kappa_d = 0.15 \text{ ns}^{-1}$.

Nutz *et al.* ont également observé ces groupements de photons sur des SWCNTs (6,5) greffés avec une fonction alkyle, émettant entre $1.1 \text{ }\mu\text{m}$ et $1.3 \text{ }\mu\text{m}$, et en espace libre [110]. Pour filtrer les photons pour leurs mesures de corrélation, ils ont utilisés des filtres passe-bande accordables de bande-passante de l'ordre de 10 nm devant leurs détecteurs de photons uniques pour filtrer spectralement les photons, créant de fait une fenêtre spectrale suffisamment large pour exclure les effets de la diffusion spectrale. Les taux de piégeage/dépiégeage extraits valent entre 0.1 ns^{-1} et $0.11 \text{ }\mu\text{s}^{-1}$, qui comprend les valeurs que nous avons mesurées. La modélisation de ce phénomène tend donc vers l'existence d'un état noir qui induit un scintillement dans l'émission du SWCNTs. Cependant une

étude de magnéto-spectroscopie sur les mêmes SWCNTs greffés montre une absence d'état noir sous un champ magnétique maximal de 8T [168]. L'origine de ce scintillement reste donc pour le moment inconnu. Une étude systématique des corrélations d'intensité avec des SWCNTs greffés par des molécules d'électronégativité différentes, pourraient cependant apporter une compréhension plus fine des mécanismes sous-jacents.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le dispositif "cavité" qui nous permet d'ouvrir et de fermer la cavité pour étudier le même émetteur en espace libre et en cavité. L'originalité de notre dispositif repose sur la lentille asphérique utilisée comme objectif qui a été percée en son centre pour y insérer la fibre usinée. Nous avons vérifié que les performances d'une lentille percée étaient peu impactées, avant de nous intéresser à la réduction de l'amplitude des vibrations de la cavité jusqu'à 1nm par une stabilisation passive. Avec cette cavité stabilisée à 1 nm près nous avons pu ajuster le couplage spectral et spatial de la cavité sur un émetteur.

Une fois l'émetteur en cavité, nous avons cherché à comparer les flux de photons en fonction du volume de mode de la cavité. Les flux obtenus n'étaient cependant pas en relation linéaire avec l'inverse du volume de mode en raison d'effets de résonance sur le faisceau d'excitation. La puissance locale a été estimée en mesurant la transmission de la cavité pour l'excitation et utilisée comme normalisation pour les flux de photons mesurés en cavité. Enfin le facteur de Purcell a été estimé par le rapport des flux en cavité et en espace libre conduisant à une valeur maximale de 6.

Nous avons ensuite cherché à confirmer cette mesure du facteur de Purcell en comparant les temps de vie. Pour cela nous avons commencé par estimer le rendement quantique grâce à une mesure de saturation sous excitation impulsionnelle avant de mesurer les temps de vie et d'en déduire les valeurs du facteur de Purcell. Une valeur maximale de 25 a été obtenue. Nous en avons conclu un facteur de couplage maximal g de 6 μeV . La différence entre les facteurs de Purcell mesurés par les flux et par les temps de vie a été discutée pour conclure que soit l'émission des SWCNTs était intermittente, soit la diffusion spectrale était plus importante qu'attendue.

Nous avons ensuite observé l'influence du volume de mode sur la forme du profil spectral enregistré en modulant la cavité. En excluant un effet d'échauffement local dû à la puissance, nous avons conclu que les changements du profil spectral sont liés à un effet d'électrodynamique quantique en cavité en interaction avec les phonons. La modélisation proposée de l'efficacité a permis d'extraire des données expérimentales un couplage g

maximale de $17 \mu\text{eV}$. Nous interprétons cette différence comme provenant de la diffusion spectrale dont l'incorporation dans la modélisation est en cours d'étude.

Enfin nous avons démontré l'émission de photons uniques pour le même émetteur étudié tout au long de ce chapitre sous excitation impulsionnelle et continue. Sous excitation continue, nous avons mis en évidence un groupement de photons observable à des temps caractéristiques de l'ordre de la nanoseconde, que nous avons cherché à modéliser comme une émission intermittente dont l'origine (mal connue) peut être attribuée à un état noir ou à de la diffusion spectrale.

Conclusion

Les nanotubes de carbone semi-conducteurs sont des objets unidimensionnels dont la longueur d'onde d'émission est accordable avec leur diamètre. Ils font partie des rares semi-conducteurs qui émettent des photons uniques dans les bandes télécoms à température cryogénique. Relativement simples à produire, à purifier et à isoler ils sont également contactables électriquement, ce qui en fait de bons candidats pour la réalisation de sources de photons uniques intégrables sur puce. Ils souffrent cependant de deux inconvénients majeurs : ils n'émettent pas de photons uniques à température ambiante et souffrent d'un faible rendement quantique. Le greffage chimique des nanotubes de carbone a permis de démontrer l'émission de photons uniques à température ambiante en plus d'un décalage de l'émission vers le rouge, localisant l'exciton et protégeant l'émission contre les processus de déphasage pur et de diffusion spectrale.

Au cours de cette thèse nous avons cherché à mieux comprendre l'interaction entre l'exciton et son environnement sur des SWCNT longs présentant plusieurs sites d'émission à température cryogénique en utilisant une technique d'imagerie super-résolue hyperspectrale couplée à une étude en de photoluminescence résolue en excitation quasi-résonnante. Nous avons ainsi confirmé la localisation des excitons au voisinage de pièges excitoniques induits par l'environnement de façon aléatoire, expliquant ainsi les comportements 0D observés, comme la forme du spectre [169, 41], la diffusion spectrale [108] et l'émission de photons uniques [61]. Les mesures de PLE quasi-résonnantes sur des SWCNTs présentant plusieurs sites d'émission ont permis de montrer l'absence de résonance commune correspondant à l'exciton libre et ont souligné ainsi l'indépendance des pièges excitoniques. Une simulation numérique a été réalisée et a validé les observations expérimentales, en modélisant le potentiel vu par le centre de masse de l'exciton le long du nanotube comme aléatoire. Les différents sites d'émission sur un même SWCNT se comportent donc comme des objets 0D indépendants. Cette étude a été comparée avec des études préliminaires pour des SWCNT greffés. D'une part, les études en super-localisation sur des SWCNT greffés ne semblent pas indiquer de changements dans les distances entre sites émetteurs (le nombre de sites émetteurs étudiés devraient être complété pour obtenir une statistique

plus précise). D'autre part, nous avons vu avec des études de PLE quasi-résonnante qu'il est possible d'irriguer efficacement le niveau du greffon par des niveaux d'absorption locaux, qui permettrait *in fine* de réduire la puissance d'excitation et de limiter les effets photo-induits (échauffement local, diffusion spectrale ...). Sur un SWCNT présentant 4 greffons, nous avons également observé et caractérisé un phénomène original: le couplage de pièges excitoniques liés à 4 greffons proches. Enfin, nous avons observé un effet de modification photo-induite de la longueur d'onde d'émission de l'émetteur.

Pour obtenir une source de photons uniques efficace avec des SWCNTs greffés, nous avons cherché à les coupler à une micro-cavité Fabry-Pérot dont l'utilité est double. Elle doit à la fois permettre une accélération de l'émission spontanée mais également rediriger l'émission du SWCNT dans un mode de la cavité, permettant ainsi une efficacité de collection optimale. Cette micro-cavité est réalisée d'une part par un miroir plan sur lequel sont déposés les SWCNTs en matrice de polystyrène et d'autre part par un micro-miroir concave. Celui-ci est réalisée au sommet d'une fibre optique, usinée par un laser CO₂ au niveau de son cœur, en collaboration avec l'équipe de Jakob Reichel du Laboratoire Kastler-Brossel [31]. Le procédé de fabrication a été largement optimisé au cours de cette thèse pour minimiser le volume de mode jusqu'à environ λ^3 et minimiser une source importante de pertes dans la cavité, la rugosité (abaissée à 0.2 nm). Cette cavité d'une grande souplesse permet d'accorder spatialement et spectralement la cavité à n'importe quel émetteur de sa gamme de travail (1.3 μm – 1.5 μm). L'utilisation d'une fibre optique comme deuxième miroir, de réflectivité quasi-identique au miroir plan, permet également une extraction fibrée efficace. On note toutefois que seuls 50% des photons peuvent être couplés au mode propre de la fibre, à cause de la courbure du miroir-concave. La construction d'une plateforme de caractérisation des fibres a permis de les pré-sélectionner en mesurant leur finesse. La cavité utilisée dans cette thèse a une finesse de 3700, ce qui est à peu près 3 fois inférieur à la finesse théorique. Des simulations et un inventaire des sources de pertes possibles ont été réalisés sans pouvoir identifier définitivement leurs origines. En outre le facteur de qualité est constant avec les volumes de modes étudiés, alors qu'une augmentation est attendue. Ceci a pu être expliqué par des pertes additionnelles liées à la longueur de la cavité grâce aux simulations numériques. Une finesse de 3700 reste cependant largement satisfaisante pour observer des effets de CQED significatifs.

Une fois la fibre sélectionnée, elle est montée dans notre dispositif qui possède l'originalité de pouvoir étudier le même émetteur en espace libre et en cavité. Pour cela, la lentille asphérique servant d'objectif pour le microscope confocal en espace libre est percée en son centre et la fibre y est collée. En approchant la lentille asphérique du substrat, on peut passer de la configuration en espace libre à une configuration cavité. La question des

vibrations de la cavité a été rapidement abordée et une stabilisation passive mise en place pour réduire les amplitudes de vibrations à moins de 1nm. Bien qu'elles soient encore un ordre de grandeur trop élevées par rapport à notre objectif, elles ne nous empêchent pas d'observer des effets de CQED. Ainsi, en comparant les temps de vie nous avons pu observer une réduction du temps de vie de 23% pour un facteur de Purcell estimé à 25 ± 8 . Nous avons également tiré profit de l'accord spectral de la cavité pour varier le volume de mode et observer les variations du couplage g . Nous avons également pu moduler la cavité pour reconstruire un spectre d'efficacité dont la modélisation permet d'extraire la valeur du couplage g en fonction du volume de mode. L'écart entre les valeurs obtenues par les deux approches nécessite l'introduction d'un modèle plus sophistiqué qu'un simple système à deux niveaux. L'élaboration de ce nouveau modèle est encore à l'étude mais permettrait de comprendre les pertes de photons observés sur nos mesures de flux. Enfin l'émission de photons uniques a été démontrée sous excitation impulsionnelle et continue. Sous excitation continue, nous avons observé un dégroupement de photons aux temps initiaux mais également un groupement de photons à l'échelle de la nanoseconde. Un modèle a été proposé pour discuter de ce groupement de photons. Un état noir ou un scintillement pourrait notamment être responsable de ce phénomène.

Il semble donc que l'hybridation d'une liaison sp^2 en une liaison sp^3 ne crée pas seulement un piège excitonique profond pour le centre de masse de l'exciton mais le couple également à un autre état, ce qui nécessite de revisiter le modèle du système à deux niveaux. C'est également ce qu'ont observé Nutz *et al* sur des SWCNT greffés avec une chaîne alkyle [110]. L'origine de cet état reste pour le moment inconnu mais son existence impacte les expériences de CQED. Des efforts sont donc encore à mener sur l'aspect matériaux pour découvrir les processus physico-chimiques responsables de cet état et nécessite une forte collaboration avec des équipes de chimistes, comme celle de Jana Zaumseil de l'université d'Heidelberg, particulièrement active sur le greffage et le contrôle des SWCNTs [16, 17].

Toujours sur l'aspect matériaux, la question de la nature du piège reste ouverte. Ainsi lorsque les excitons sont créés au sein du SWCNT la question de la longueur de capture se pose. Cette longueur pourrait être déduite d'études statistiques plus poussées de la super-localisation de SWCNTs greffés. Cependant nous pouvons aussi nous demander si le piège excitonique possède lui-même des niveaux d'absorption. Une mesure résolue en excitation quasi-résonnante avec la longueur d'onde d'émission pourrait par exemple ouvrir une nouvelle façon de contrôler individuellement l'émission des greffons. Dans ce cas se poserait la question de la section efficace de ce piège qui pourrait être adressée par une mesure d'absorption en cavité. Enfin si plusieurs greffons se trouvent attachés au

même SWCNT, nous pourrions imaginer de les sonder individuellement ou collectivement selon l'énergie d'excitation. Nous pourrions également envisager de coupler deux pièges excitoniques indépendants greffés sur le même SWCNTs mais d'énergie d'émission proches via le mode de la cavité Fabry-Pérot.

Le savoir-faire développé dans notre équipe au cours de ce travail a permis d'envisager l'étude en cavité fibrée d'autres matériaux comme les nano-cristaux de pérovskite, dont le projet est mené par Carole Diederichs et Yannick Chassagneux, ou les boîtes quantiques de graphène, dont le projet est mené en collaboration avec les équipes de Jean-Sébastien Lauret et de Stéphane Campidelli. Dans ce travail, j'ai montré que les micro-cavités fibrées Fabry-Pérot ont atteint leur limite en termes de volumes de mode qui sont à l'échelle nanométrique et qui sont essentiellement limités en diffraction. Créer une discontinuité du matériau diélectrique permettrait de localiser le champ électrique par effet d'antenne et de le confiner dans un volume de mode de deux ordres de grandeur inférieur à λ tout en conservant des facteurs de qualité de l'ordre de 10^4 , ce qui améliorerait grandement le couplage lumière-matière et permettrait de tendre vers des sources de photons brillantes voire vers le régime de couplage fort. On pourrait alors imaginer être capable de greffer une fonction chimique introduisant un spin en plus du piège excitonique ce qui permettrait de réaliser avec le régime de couplage fort des mémoires quantiques par exemple.

Bibliography

- [1] K. Kao and G. A. Hockham, “Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies,” in *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, vol. 113, pp. 1151–1158, IET, 1966.
- [2] A. Einstein, “The photoelectric effect,” *Ann. Phys*, vol. 17, no. 132, p. 4, 1905.
- [3] S. Wiesner, “Conjugate coding,” *ACM Sigact News*, vol. 15, no. 1, pp. 78–88, 1983.
- [4] B. Heim, C. Peuntinger, N. Killoran, I. Khan, C. Wittmann, C. Marquardt, and G. Leuchs, “Atmospheric continuous-variable quantum communication,” *New Journal of Physics*, vol. 16, p. 113018, nov 2014.
- [5] S.-K. Liao, H.-L. Yong, C. Liu, G.-L. Shentu, D.-D. Li, J. Lin, H. Dai, S.-Q. Zhao, B. Li, J.-Y. Guan, W. Chen, Y.-H. Gong, Y. Li, Z.-H. Lin, G.-S. Pan, J. S. Pelc, M. M. Fejer, W.-Z. Zhang, W.-Y. Liu, J. Yin, J.-G. Ren, X.-B. Wang, Q. Zhang, C.-Z. Peng, and J.-W. Pan, “Long-distance free-space quantum key distribution in daylight towards inter-satellite communication,” *Nature Photonics*, vol. 11, pp. 509–513, Aug 2017.
- [6] L. S. Madsen, V. C. Usenko, M. Lassen, R. Filip, and U. L. Andersen, “Continuous variable quantum key distribution with modulated entangled states,” *Nature Communications*, vol. 3, p. 1083, Sep 2012.
- [7] S. Fasel, O. Alibart, S. Tanzilli, P. Baldi, A. Beveratos, N. Gisin, and H. Zbinden, “High-quality asynchronous heralded single-photon source at telecom wavelength,” *New Journal of Physics*, vol. 6, pp. 163–163, nov 2004.
- [8] H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel, “Photon Antibunching in Resonance Fluorescence,” *Physical Review Letters*, vol. 39, pp. 691–695, Sept. 1977.
- [9] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, p. 56, Nov. 1991.

- [10] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, and R. B. Weisman, “Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Science*, vol. 297, no. 5581, pp. 593–596, 2002.
- [11] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, and R. J. Nicholas, “Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers,” *Nature Nanotechnology*, vol. 2, no. 10, pp. 640–646, 2007.
- [12] L. Orcin-Chaix, G. Trippé-Allard, C. Voisin, H. Okuno, V. Derycke, J.-S. Lauret, and S. Campidelli, “Single-walled carbon nanotube/polystyrene core–shell hybrids: Synthesis and photoluminescence properties,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 17, pp. 4786–4792, 2018.
- [13] Y. Piao, B. Meany, L. R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G. C. Schatz, and Y. Wang, “Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp³ defects,” *Nature Chemistry*, vol. 5, no. 10, pp. 840–845, 2013.
- [14] X. Ma, N. F. Hartmann, J. K. S. Baldwin, S. K. Doorn, and H. Htoon, “Room-temperature single-photon generation from solitary dopants of carbon nanotubes,” *Nature Nanotechnology*, vol. 10, no. 8, pp. 671–675, 2015.
- [15] X. He, N. F. Hartmann, X. Ma, Y. Kim, R. Ihly, J. L. Blackburn, W. Gao, J. Kono, Y. Yomogida, A. Hirano, T. Tanaka, H. Kataura, H. Htoon, and S. K. Doorn, “Tunable room-temperature single-photon emission at telecom wavelengths from sp³ defects in carbon nanotubes,” *Nature Photonics*, vol. 11, no. 9, p. 577, 2017.
- [16] F. J. Berger, J. Lüttgens, T. Nowack, T. Kutsch, S. Lindenthal, L. Kistner, C. C. MäEler, L. M. Bongartz, V. A. Lumsargis, Y. Zakharko, and J. Zaumseil, “Brightening of long, polymer-wrapped carbon nanotubes by sp³ functionalization in organic solvents,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 8, pp. 9259–9269, 2019. PMID: 31381849.
- [17] S. Settele, F. J. Berger, S. Lindenthal, S. Zhao, A. A. El Yumin, N. F. Zorn, A. Asyuda, M. Zharnikov, A. Högele, and J. Zaumseil, “Synthetic control over the binding configuration of luminescent sp³-defects in single-walled carbon nanotubes,” *Nature Communications*, vol. 12, p. 2119, 2021.
- [18] X. He, B. J. Gifford, N. F. Hartmann, R. Ihly, X. Ma, S. V. Kilina, Y. Luo, K. Shayan, S. Strauf, J. L. Blackburn, S. Tretiak, S. K. Doorn, and H. Htoon, “Low-Temperature Single Carbon Nanotube Spectroscopy of sp³ Quantum Defects,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 11, pp. 10785–10796, 2017.

-
- [19] B. J. Gifford, S. Kilina, H. Htoon, S. K. Doorn, and S. Tretiak, “Controlling defect-state photophysics in covalently functionalized single-walled carbon nanotubes,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 53, no. 9, pp. 1791–1801, 2020. PMID: 32805109.
- [20] M. Brune, S. Haroche, J. M. Raimond, L. Davidovich, and N. Zagury, “Manipulation of photons in a cavity by dispersive atom-field coupling: Quantum-nondemolition measurements and generation of “schrödinger cat” states,” *Phys. Rev. A*, vol. 45, pp. 5193–5214, Apr 1992.
- [21] S. Bose, K. Jacobs, and P. L. Knight, “Preparation of nonclassical states in cavities with a moving mirror,” *Phys. Rev. A*, vol. 56, pp. 4175–4186, Nov 1997.
- [22] E. M. Purcell, “Spontaneous emission probabilities at radio frequencies,” *Physical Review*, vol. 69, p. 681, 1946.
- [23] P. Goy, J. Raimond, M. Gross, and S. Haroche, “Observation of cavity-enhanced single-atom spontaneous emission,” *Physical Review Letters*, vol. 50, no. 24, p. 1903, 1983.
- [24] A. Dousse, L. Lanco, J. Suffczyński, E. Semenova, A. Miard, A. Lemaître, I. Sagnes, C. Roblin, J. Bloch, and P. Senellart, “Controlled light-matter coupling for a single quantum dot embedded in a pillar microcavity using far-field optical lithography,” *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 26, p. 267404, 2008.
- [25] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. Schoenfeld, P. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu, “A quantum dot single-photon turnstile device,” *science*, vol. 290, no. 5500, pp. 2282–2285, 2000.
- [26] D. Englund, B. Shields, K. Rivoire, F. Hatami, J. Vuckovic, H. Park, and M. D. Lukin, “Deterministic coupling of a single nitrogen vacancy center to a photonic crystal cavity,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 10, pp. 3922–3926, 2010.
- [27] H. Kaupp, T. Hümmer, M. Mader, B. Schlederer, J. Benedikter, P. Haeusser, H.-C. Chang, H. Fedder, T. W. Hänsch, and D. Hunger, “Purcell-Enhanced Single-Photon Emission from Nitrogen-Vacancy Centers Coupled to a Tunable Microcavity,” *Physical Review Applied*, vol. 6, Nov. 2016.
- [28] T. B. Hoang, G. M. Akselrod, and M. H. Mikkelsen, “Ultrafast room-temperature single photon emission from quantum dots coupled to plasmonic nanocavities,” *Nano Letters*, vol. 16, no. 1, pp. 270–275, 2015.

- [29] Y. Luo, E. D. Ahmadi, K. Shayan, Y. Ma, K. S. Mistry, C. Zhang, J. Hone, J. L. Blackburn, and S. Strauf, “Purcell-enhanced quantum yield from carbon nanotube excitons coupled to plasmonic nanocavities,” *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, 2017.
- [30] N. Somaschi, V. Giesz, L. De Santis, J. Loredano, M. P. Almeida, G. Hornecker, S. L. Portalupi, T. Grange, C. Antón, J. Demory, *et al.*, “Near-optimal single-photon sources in the solid state,” *Nature Photonics*, vol. 10, no. 5, p. 340, 2016.
- [31] D. Hunger, T. Steinmetz, Y. Colombe, C. Deutsch, T. W. Hänsch, and J. Reichel, “A fiber Fabry–Perot cavity with high finesse,” *New Journal of Physics*, vol. 12, p. 065038, June 2010.
- [32] A. Jeantet, Y. Chassagneux, C. Raynaud, P. Roussignol, J.-S. Lauret, B. Besga, J. Estève, J. Reichel, and C. Voisin, “Widely tunable single-photon source from a carbon nanotube in the Purcell regime,” *Physical Review Letters*, vol. 116, no. 24, p. 247402, 2016.
- [33] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, pp. 109–162, Jan. 2009.
- [34] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Electronic structure of chiral graphene tubules,” *Applied Physics Letters*, vol. 60, pp. 2204–2206, May 1992.
- [35] J. W. Mintmire and C. T. White, “Universal Density of States for Carbon Nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 81, pp. 2506–2509, Sept. 1998.
- [36] S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. John Wiley & Sons, 2008.
- [37] E. Malić, M. Hirtschulz, F. Milde, A. Knorr, and S. Reich, “Analytical approach to optical absorption in carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 19, p. 195431, 2006.
- [38] Y.-Z. Ma, L. Valkunas, S. M. Bachilo, and G. R. Fleming, “Exciton Binding Energy in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 15671–15674, Aug. 2005.

- [39] S. Berger, *Etude optique de la dynamique des interactions électroniques dans des nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, Paris, 2007.
- [40] X. Ma, L. Adamska, H. Yamaguchi, S. E. Yalcin, S. Tretiak, S. K. Doorn, and H. Htoon, “Electronic structure and chemical nature of oxygen dopant states in carbon nanotubes,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10782–10789, 2014.
- [41] X. Ma, O. Roslyak, F. Wang, J. G. Duque, A. Piryatinski, S. K. Doorn, and H. Htoon, “Influence of exciton dimensionality on spectral diffusion of single-walled carbon nanotubes,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10613–10620, 2014.
- [42] B. J. Gifford, S. Kilina, H. Htoon, S. K. Doorn, and S. Tretiak, “Exciton Localization and Optical Emission in Aryl-Functionalized Carbon Nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 3, pp. 1828–1838, 2018.
- [43] B. J. Gifford, A. Saha, B. M. Weight, X. He, G. Ao, M. Zheng, H. Htoon, S. Kilina, S. K. Doorn, and S. Tretiak, “Mod($n-m,3$) dependence of defect-state emission bands in aryl-functionalized carbon nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 19, no. 12, pp. 8503–8509, 2019. PMID: 31682455.
- [44] M. Kim, L. Adamska, N. F. Hartmann, H. Kwon, J. Liu, K. A. Velizhanin, Y. Piao, L. R. Powell, B. Meany, S. K. Doorn, S. Tretiak, and Y. Wang, “Fluorescent Carbon Nanotube Defects Manifest Substantial Vibrational Reorganization,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 20, pp. 11268–11276, 2016.
- [45] M. Kim, X. Wu, G. Ao, X. He, H. Kwon, N. F. Hartmann, M. Zheng, S. K. Doorn, and Y. Wang, “Mapping structure-property relationships of organic color centers,” *Chem*, vol. 4, no. 9, pp. 2180–2191, 2018.
- [46] A. Saha, B. J. Gifford, X. He, G. Ao, M. Zheng, H. Kataura, H. Htoon, S. Kilina, S. Tretiak, and S. K. Doorn, “Narrow-band single-photon emission through selective aryl functionalization of zigzag carbon nanotubes,” *Nature Chemistry*, vol. 10, pp. 1089–1095, 2018.
- [47] H. Kwon, A. Furmanchuk, M. Kim, B. Meany, Y. Guo, G. C. Schatz, and Y. Wang, “Molecularly Tunable Fluorescent Quantum Defects,” *Journal of the American Chemical Society*, p. jacs.6b03618, 2016.

- [48] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, "Chemistry of single-walled carbon nanotubes," *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, no. 12, pp. 1105–1113, 2002. PMID: 12484799.
- [49] C. Roquelet, *Transfert d'énergie dans des composés nanotube de carbone/porphyrine*. PhD thesis, Université Paris Sud, Paris, 2012.
- [50] A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, U. Kim, G. Chen, and P. Eklund, "Cvd synthesis of single wall carbon nanotubes under soft conditions," *Nano Letters*, vol. 2, no. 5, pp. 525–530, 2002.
- [51] J. A. Fagan, C. Y. Khripin, C. A. Silvera Batista, J. R. Simpson, E. H. Hároz, A. R. Hight Walker, and M. Zheng, "Isolation of specific small-diameter single-wall carbon nanotube species via aqueous two-phase extraction," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 18, pp. 2800–2804, 2014.
- [52] N. Iazard, S. Kazaoui, K. Hata, T. Okazaki, T. Saito, S. Iijima, and N. Minami, "Semiconductor-enriched single wall carbon nanotube networks applied to field effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 24, p. 243112, 2008.
- [53] H. Yang, V. Bezugly, J. Kunstmann, A. Filoramo, and G. Cuniberti, "Diameter-selective dispersion of carbon nanotubes via polymers: A competition between adsorption and bundling," *ACS Nano*, vol. 9, no. 9, pp. 9012–9019, 2015.
- [54] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam, "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation," *Nature Nanotechnology*, vol. 1, pp. 60–65, Oct. 2006.
- [55] S. Ghosh, S. M. Bachilo, and R. B. Weisman, "Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 443–450, June 2010.
- [56] G. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, and S. Roth, "Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes," *Applied Physics A*, vol. 67, no. 1, pp. 117–119, 1998.
- [57] H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, and N. Nakashima, "One-pot Separation of Highly Enriched (6,5)-Single-walled Carbon Nanotubes Using a Fluorene-based Copolymer," *Chemistry Letters*, vol. 40, no. 3, pp. 239–241, 2011.

-
- [58] N. K. Subbaiyan, S. Cambré, A. N. G. Parra-Vasquez, E. H. Hároz, S. K. Doorn, and J. G. Duque, “Role of surfactants and salt in aqueous two-phase separation of carbon nanotubes toward simple chirality isolation,” *Acs Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1619–1628, 2014.
- [59] W. Walden-Newman, I. Sarpkaya, and S. Strauf, “Quantum light signatures and nanosecond spectral diffusion from cavity-embedded carbon nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 12, no. 4, pp. 1934–1941, 2012.
- [60] L. Orcin-Chaix, *Synthèse et étude de systèmes cœur/coquille à base de nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Paris Sud, 2019. Thèse de doctorat dirigée par Jean-Sébastien Lauret et Stéphane Campidelli.
- [61] A. Högele, C. Galland, M. Winger, and A. Imamolu, “Photon antibunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube,” *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 21, p. 217401, 2008.
- [62] M. Gandil, K. Matsuda, B. Lounis, and P. Tamarat, “Spectroscopic signatures of spin-orbit coupling and free excitons in individual suspended carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 081411, Aug 2019.
- [63] T. Habrant-Claude, *Contrôle de l’émission dans la bande télécom O de nanotubes de carbone individuels couplés à une micro-cavité fibrée*. PhD thesis, Université Paris-Cité, Dec. 2019.
- [64] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny, and T. D. Krauss, “Simultaneous Fluorescence and Raman Scattering from Single Carbon Nanotubes,” *Science*, vol. 301, p. 4, 2003.
- [65] J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma, “Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube,” *Physical Review B*, vol. 69, p. 075403, Feb. 2004.
- [66] C. Galland, A. Högele, H. E. Türeci, and A. Imamoglu, “Non-Markovian Decoherence of Localized Nanotube Excitons by Acoustic Phonons,” *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 6, p. 067402, 2008.
- [67] F. Vialla, Y. Chassagneux, R. Ferreira, C. Roquelet, C. Diederichs, G. Cassabois, P. Roussignol, J. S. Lauret, and C. Voisin, “Unifying the low-temperature photoluminescence spectra of carbon nanotubes: The role of acoustic phonon confinement,” *Physical Review Letters*, vol. 113, no. 5, p. 057402, 2014.

- [68] Y. Chassagneux, A. Jeantet, T. Claude, and C. Voisin, “Effect of phonon-bath dimensionality on the spectral tuning of single-photon emitters in the Purcell regime,” *Physical Review B*, vol. 97, p. 205124, May 2018.
- [69] K. Takemoto, Y. Sakuma, S. Hirose, T. Usuki, N. Yokoyama, T. Miyazawa, M. Takatsu, and Y. Arakawa, “Non-classical photon emission from a single InAs/InP quantum dot in the 1.3- μm optical-fiber band,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, pp. L993–L995, jul 2004.
- [70] M. Ward, O. Karimov, D. Unitt, Z. Yuan, P. See, D. Gevaux, A. Shields, P. Atkinson, and D. Ritchie, “On-demand single-photon source for 1.3 μm telecom fiber,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 20, p. 201111, 2005.
- [71] T. Müller, J. Skiba-Szymanska, A. Krysa, J. Huwer, M. Felle, M. Anderson, R. Stevenson, J. Heffernan, D. A. Ritchie, and A. Shields, “A quantum light-emitting diode for the standard telecom window around 1,550 nm,” *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, p. 862, 2018.
- [72] J. J. Peterson and T. D. Krauss, “Fluorescence spectroscopy of single lead sulfide quantum dots,” *Nano Letters*, vol. 6, no. 3, pp. 510–514, 2006.
- [73] R. E. Correa, E. A. Dauler, G. Nair, S. H. Pan, D. Rosenberg, A. J. Kerman, R. J. Molnar, X. Hu, F. Marsili, V. Anant, *et al.*, “Single photon counting from individual nanocrystals in the infrared,” *Nano Letters*, vol. 12, no. 6, pp. 2953–2958, 2012.
- [74] V. Sayevich, Z. L. Robinson, Y. Kim, O. V. Kozlov, H. Jung, T. Nakotte, Y.-S. Park, and V. I. Klimov, “Highly versatile near-infrared emitters based on an atomically defined hgs interlayer embedded into a cdse/cds quantum dot,” *Nature Nanotechnology*, vol. 16, pp. 673–679, aug 2021.
- [75] T. Zhong and P. Goldner, “Emerging rare-earth doped material platforms for quantum nanophotonics,” *Nanophotonics*, vol. 8, no. 11, pp. 2003–2015, 2019.
- [76] A. M. Dibos, M. Raha, C. M. Phenicie, and J. D. Thompson, “Atomic source of single photons in the telecom band,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 120, p. 243601, Jun 2018.
- [77] J.-F. Wang, F.-F. Yan, Q. Li, Z.-H. Liu, H. Liu, G.-P. Guo, L.-P. Guo, X. Zhou, J.-M. Cui, J. Wang, Z.-Q. Zhou, X.-Y. Xu, J.-S. Xu, C.-F. Li, and G.-C. Guo, “Coherent control of nitrogen-vacancy center spins in silicon carbide at room temperature,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 124, p. 223601, Jun 2020.

-
- [78] Y. Zhou, Z. Wang, A. Rasmita, S. Kim, A. Berhane, Z. Bodrog, G. Adamo, A. Gali, I. Aharonovich, and W.-b. Gao, "Room temperature solid-state quantum emitters in the telecom range," *Science advances*, vol. 4, no. 3, p. eaar3580, 2018.
- [79] A. Durand, Y. Baron, W. Redjem, T. Herzig, A. Benali, S. Pezzagna, J. Meijer, A. Y. Kuznetsov, J.-M. Gérard, I. Robert-Philip, M. Abbarchi, V. Jacques, G. Cassabois, and A. Dréau, "Broad diversity of near-infrared single-photon emitters in silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 126, p. 083602, Feb 2021.
- [80] S. Kim, S.-H. Gong, J.-H. Cho, and Y.-H. Cho, "Unidirectional emission of a site-controlled single quantum dot from a pyramidal structure," *Nano Letters*, vol. 16, no. 10, pp. 6117–6123, 2016.
- [81] T. Endo, J. Ishi-Hayase, and H. Maki, "Photon antibunching in single-walled carbon nanotubes at telecommunication wavelengths and room temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 11, p. 113106, 2015.
- [82] F. Wang, Y. Wu, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, "Auger recombination of excitons in one-dimensional systems," *Physical Review B*, vol. 73, no. 24, 2006.
- [83] B. Shi, Q. Li, and K. M. Lau, "Epitaxial growth of high quality inp on si substrates: The role of inas/inp quantum dots as effective dislocation filters," *Journal of Applied Physics*, vol. 123, no. 19, p. 193104, 2018.
- [84] J. X. Chen, A. Markus, A. Fiore, U. Oesterle, R. P. Stanley, J. F. Carlin, R. Houdre, M. Ilegems, L. Lazzarini, L. Nasi, M. T. Todaro, E. Piscopiello, R. Cingolani, M. Catalano, J. Katcki, and J. Ratajczak, "Tuning inas/gaas quantum dot properties under stranski-krastanov growth mode for 1.3 μm applications," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 10, pp. 6710–6716, 2002.
- [85] L. Cognet, D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, and R. B. Weisman, "Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions.," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 316, pp. 1465–8, June 2007.
- [86] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, and J. J. Crochet, "Diffusion Limited Photoluminescence Quantum Yields in 1-D Semiconductors ;," *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7161–7168, 2010.
- [87] J. J. Crochet, J. G. Duque, J. H. Werner, B. Lounis, L. Cognet, and S. K. Doorn, "Disorder limited exciton transport in colloidal single-wall carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 12, no. 10, pp. 5091–5096, 2012.

- [88] C. Raynaud, T. Claude, A. Borel, M.-R. Amara, A. Graf, J. Zaumseil, J.-S. Lauret, Y. Chassagneux, and C. Voisin, “Super-localization of excitons in carbon nanotubes at cryogenic temperature,” *arXiv preprint arXiv:1907.07530*, 2019.
- [89] F. Vialla, E. Malic, B. Langlois, Y. Chassagneux, C. Diederichs, E. Deleporte, P. Roussignol, J.-S. Lauret, and C. Voisin, “Universal nonresonant absorption in carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 90, p. 155401, Oct. 2014.
- [90] C. Raynaud, “Soutenance_these_Raynaud_2018,” Nov. 2018.
- [91] C. Raynaud, *Spectroscopie d’absorption et d’émission des excitons dans les nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Paris Diderot - Paris VII, Paris, Nov. 2018.
- [92] X. Ma, O. Roslyak, J. G. Duque, X. Pang, S. K. Doorn, A. Piryatinski, D. H. Dunlap, and H. Htoon, “Influences of Exciton Diffusion and Exciton-Exciton Annihilation on Photon Emission Statistics of Carbon Nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 115, no. 1, p. 017401, 2015.
- [93] X. Zhou, J.-Y. Park, S. Huang, J. Liu, and P. L. McEuen, “Band Structure, Phonon Scattering, and the Performance Limit of Single-Walled Carbon Nanotube Transistors,” *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 146805, Sept. 2005.
- [94] B. A. Ruzicka, R. Wang, J. Lohrman, S. Ren, and H. Zhao, “Exciton diffusion in semiconducting single-walled carbon nanotubes studied by transient absorption microscopy,” *Physical Review B*, vol. 86, p. 205417, Nov. 2012.
- [95] Z. Ma, S. Liang, Y. Liu, F. Wang, S. Wang, and L.-M. Peng, “On-chip polarized light emitters based on (6,5) chirality-sorted carbon nanotube aligned arrays,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, p. 063114, Feb. 2016.
- [96] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris, “Effect of Exciton-Phonon Coupling in the Calculated Optical Absorption of Carbon Nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 027402, Jan. 2005.
- [97] F. Plentz, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. S. Strano, and M. A. Pimenta, “Direct Experimental Evidence of Exciton-Phonon Bound States in Carbon Nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 247401, Dec. 2005.

- [98] Y. Miyauchi and S. Maruyama, "Identification of an excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes," *Physical Review B*, vol. 74, no. 3, p. 035415, 2006.
- [99] S. Berciaud, L. Cognet, P. Poulin, R. B. Weisman, and B. Lounis, "Absorption spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 1203–1207, 2007.
- [100] O. N. Torrens, M. Zheng, and J. M. Kikkawa, "Energy of K-momentum dark excitons in carbon nanotubes by optical spectroscopy," *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 15, p. 157401, 2008.
- [101] P. M. Vora, X. Tu, E. J. Mele, M. Zheng, and J. M. Kikkawa, "Chirality dependence of the K -momentum dark excitons in carbon nanotubes," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 81, no. 15, p. 155123, 2010.
- [102] J. L. Blackburn, J. M. Holt, V. M. Irurzun, D. E. Resasco, and G. Rumbles, "Confirmation of K-Momentum Dark Exciton Vibronic Sidebands Using ¹³ C-labeled, Highly Enriched (6,5) Single-walled Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 1398–1403, Mar. 2012.
- [103] S. Berger, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, P. Roussignol, and X. Marie, "Temperature Dependence of Exciton Recombination in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 398–402, Feb. 2007.
- [104] D. Bohm and B. J. Hiley, "Measurement understood through the quantum potential approach," *Foundations of Physics*, vol. 14, pp. 255–274, Mar 1984.
- [105] A. Graf, Y. Zakharko, S. P. Schießl, C. Backes, M. Pfohl, B. S. Flavel, and J. Zaumseil, "Large scale, selective dispersion of long single-walled carbon nanotubes with high photoluminescence quantum yield by shear force mixing," *Carbon*, vol. 105, pp. 593–599, 2016.
- [106] H. Qu, X. Wu, J. Fortner, M. Kim, P. Wang, and Y. Wang, "Reconfiguring organic color centers on the sp² carbon lattice of single-walled carbon nanotubes," *ACS Nano*, vol. 16, no. 2, pp. 2077–2087, 2022. PMID: 35040631.
- [107] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, and H. Weller, "Monitoring Surface Charge Movement in Single Elongated Semiconductor Nanocrystals," *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 167402, Oct. 2004.

- [108] J. C. Noé, M. Nutz, J. Reschauer, N. Morell, I. Tsioutsios, A. Reserbat-Plantey, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Bachtold, and A. Högele, “Environmental Electrometry with Luminescent Carbon Nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 18, pp. 4136–4140, July 2018.
- [109] A. Jeantet, *Cavity Quantum Electrodynamics with Carbon Nanotubes*. PhD thesis, Université Sorbonne Paris Cité, Paris, Mar. 2017.
- [110] M. Nutz, J. Zhang, M. Kim, H. Kwon, X. Wu, Y. Wang, and A. Hogele, “Photon correlation spectroscopy of luminescent quantum defects in carbon nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 19, no. 10, pp. 7078–7084, 2019. PMID: 31478677.
- [111] G. N. Gol’tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov, C. Williams, and R. Sobolewski, “Picosecond superconducting single-photon optical detector,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 6, pp. 705–707, 2001.
- [112] B. M. Weight, A. E. Sifain, B. J. Gifford, D. Kilin, S. Kilina, and S. Tretiak, “Coupling between emissive defects on carbon nanotubes: Modeling insights,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, no. 32, pp. 7846–7853, 2021. PMID: 34380317.
- [113] Y. Zheng, S. M. Bachilo, and R. B. Weisman, “Controlled patterning of carbon nanotube energy levels by covalent dna functionalization,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 7, pp. 8222–8228, 2019. PMID: 31244048.
- [114] X. Wu, M. Kim, H. Qu, and Y. Wang, “Single-defect spectroscopy in the shortwave infrared,” *Nature Communications*, vol. 10, Jun 2019.
- [115] Y. Zheng, B. M. Weight, A. C. Jones, V. Chandrasekaran, B. J. Gifford, S. Tretiak, S. K. Doorn, and H. Htoon, “Photoluminescence dynamics defined by exciton trapping potential of coupled defect states in dna-functionalized carbon nanotubes,” *ACS Nano*, vol. 15, no. 1, pp. 923–933, 2021. PMID: 33395262.
- [116] Y. Nakagawa, B. Yu, Y. Niidome, K. Hayashi, A. Staykov, M. Yamada, T. Nakashima, T. Kawai, T. Fujigaya, and T. Shiraki, “Photoisomerization of covalently attached diarylethene on locally functionalized single-walled carbon nanotubes for photoinduced wavelength switching of near-infrared photoluminescence,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, no. 25, pp. 10478–10486, 2022.

-
- [117] L. C. Andreani, G. Panzarini, and J.-M. Gérard, “Strong-coupling regime for quantum boxes in pillar microcavities: Theory,” *Physical Review B*, vol. 60, p. 13276, Nov. 1999.
- [118] W. von Klitzing, R. Long, V. S. Ilchenko, J. Hare, and V. Lefevre-Seguin, “Tunable whispering gallery modes for spectroscopy and cqed experiments,” *New journal of physics*, vol. 3, no. 1, p. 14, 2001.
- [119] F. De Martini, G. Innocenti, G. Jacobovitz, and P. Mataloni, “Anomalous spontaneous emission time in a microscopic optical cavity,” *Physical Review Letters*, vol. 59, no. 26, p. 2955, 1987.
- [120] L. Collot, V. Lefèvre-Seguin, M. Brune, J. Raimond, and S. Haroche, “Very high-Q whispering-gallery mode resonances observed on fused silica microspheres,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 23, no. 5, p. 327, 1993.
- [121] Y. Candéla, *Microcavités de silice: Excitation par fibre des modes de galerie et fonctionnalisation par des nanocristaux de silicium*. PhD thesis, 2011.
- [122] A. Auffèves, D. Gerace, J.-M. Gérard, M. F. Santos, L. Andreani, and J.-P. Poizat, “Controlling the dynamics of a coupled atom-cavity system by pure dephasing,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 24, p. 245419, 2010.
- [123] J. P. Reithmaier, G. Sęk, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. Keldysh, V. Kulakovskii, T. Reinecke, and A. Forchel, “Strong coupling in a single quantum dot–semiconductor microcavity system,” *Nature*, vol. 432, no. 7014, p. 197, 2004.
- [124] A. Nowak, S. Portalupi, V. Giesz, O. Gazzano, C. Dal Savio, P.-F. Braun, K. Karrai, C. Arnold, L. Lanco, I. Sagnes, *et al.*, “Deterministic and electrically tunable bright single-photon source,” *Nature Communications*, vol. 5, p. 3240, 2014.
- [125] M. Pelton, C. Santori, J. Vucković, B. Zhang, G. S. Solomon, J. Plant, and Y. Yamamoto, “Efficient source of single photons: a single quantum dot in a micropost microcavity,” *Physical Review Letters*, vol. 89, no. 23, p. 233602, 2002.
- [126] J. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg, “Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity,” *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 5, p. 1110, 1998.

- [127] P. Senellart, G. Solomon, and A. White, “High-performance semiconductor quantum-dot single-photon sources,” *Nature Nanotechnology*, vol. 12, no. 11, p. 1026, 2017.
- [128] B. Gayral, J.-M. Gérard, B. Sermage, A. Lemaitre, and C. Dupuis, “Time-resolved probing of the purcell effect for inas quantum boxes in gaas microdisks,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 19, pp. 2828–2830, 2001.
- [129] E. Peter, P. Senellart, D. Martrou, A. Lemaître, J. Hours, J. Gérard, and J. Bloch, “Exciton-photon strong-coupling regime for a single quantum dot embedded in a microcavity,” *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 6, p. 067401, 2005.
- [130] Y. Akahane, T. Asano, B.-S. Song, and S. Noda, “High-Q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal,” *Nature*, vol. 425, no. 6961, p. 944, 2003.
- [131] T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. Shchekin, and D. Deppe, “Vacuum rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity,” *Nature*, vol. 432, no. 7014, p. 200, 2004.
- [132] M. Kuttge, F. J. Garcia de Abajo, and A. Polman, “Ultrasmall mode volume plasmonic nanodisk resonators,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 5, pp. 1537–1541, 2009.
- [133] D. Ratchford, F. Shafiei, S. Kim, S. K. Gray, and X. Li, “Manipulating coupling between a single semiconductor quantum dot and single gold nanoparticle,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 3, pp. 1049–1054, 2011.
- [134] K. J. Russell, T.-L. Liu, S. Cui, and E. L. Hu, “Large spontaneous emission enhancement in plasmonic nanocavities,” *Nature Photonics*, vol. 6, no. 7, p. 459, 2012.
- [135] R. Albrecht, A. Bommer, C. Deutsch, J. Reichel, and C. Becher, “Coupling of a single nitrogen-vacancy center in diamond to a fiber-based microcavity,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 243602, June 2013.
- [136] R. Albrecht, A. Bommer, C. Pauly, F. Mücklich, A. W. Schell, P. Engel, T. Schröder, O. Benson, J. Reichel, and C. Becher, “Narrow-band single photon emission at room temperature based on a single nitrogen-vacancy center coupled to an all-fiber-cavity,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 7, p. 073113, 2014.
- [137] L. Flatten, L. Weng, A. Branny, S. Johnson, P. Dolan, A. Trichet, B. D. Gerardot, and J. Smith, “Microcavity enhanced single photon emission from two-dimensional wse₂,” *Applied Physics Letters*, vol. 112, no. 19, p. 191105, 2018.

-
- [138] E. Gauffrès, N. Izard, X. Le Roux, S. Kazaoui, D. Marris-Morini, E. Cassan, and L. Vivien, “Optical microcavity with semiconducting single-wall carbon nanotubes,” *Optics Express*, vol. 18, no. 6, p. 5740, 2010.
- [139] E. Gauffrès, N. Izard, A. Noury, X. Le Roux, G. Rasigade, A. Beck, and L. Vivien, “Light emission in silicon from carbon nanotubes,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 3813–3819, 2012.
- [140] T. H. C. Hoang, E. Durán-Valdeiglesias, C. Alonso-Ramos, S. Serna, W. Zhang, M. Balestrieri, A.-S. Keita, N. Caselli, F. Biccari, X. Le Roux, *et al.*, “Narrow-linewidth carbon nanotube emission in silicon hollow-core photonic crystal cavity,” *Optics Letters*, vol. 42, no. 11, pp. 2228–2231, 2017.
- [141] W. Zhou, Y. Zhang, X. Zhang, C. Tian, and C. Xu, “Brightly and directionally luminescent single-walled carbon nanotubes in a wedge cavity,” *Applied Physics Letters*, vol. 111, no. 16, p. 163104, 2017.
- [142] A. Graf, L. Tropic, Y. Zakharko, J. Zaumseil, and M. C. Gather, “Strong coupling in single-walled carbon nanotube microcavities: Exciton-polaritons in the near-infrared,” *Nature Communications*, vol. 7, p. submitted, 2016.
- [143] A. Graf, C. Murawski, Y. Zakharko, J. Zaumseil, and M. C. Gather, “Infrared Organic Light-Emitting Diodes with Carbon Nanotube Emitters,” *Advanced Materials*, vol. 30, p. 1706711, Jan. 2018.
- [144] F. Xia, M. Steiner, Y.-m. Lin, and P. Avouris, “A microcavity-controlled, current-driven, on-chip nanotube emitter at infrared wavelengths,” *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 10, p. 609, 2008.
- [145] S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, and Y. K. Kato, “Optical control of individual carbon nanotube light emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 161102, Apr. 2013.
- [146] R. Miura, S. Imamura, R. Ohta, A. Ishii, X. Liu, T. Shimada, S. Iwamoto, Y. Arakawa, and Y. K. Kato, “Ultralow mode-volume photonic crystal nanobeam cavities for high-efficiency coupling to individual carbon nanotube emitters,” *Nature Communications*, vol. 5, p. 5580, 2014.
- [147] H. Machiya, T. Uda, A. Ishii, and Y. K. Kato, “Spectral tuning of optical coupling between air-mode nanobeam cavities and individual carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 112, p. 021101, Jan. 2018.

- [148] S. Khasminskaya, F. Pyatkov, B. S. Flavel, W. H. Pernice, and R. Krupke, “Waveguide-Integrated Light-Emitting Carbon Nanotubes,” *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 3465–3472, June 2014.
- [149] S. Khasminskaya, F. Pyatkov, K. Słowik, S. Ferrari, O. Kahl, V. Kovalyuk, P. Rath, A. Vetter, F. Hennrich, M. M. Kappes, G. Gol’tsman, A. Korneev, C. Rockstuhl, R. Krupke, and W. H. P. Pernice, “Fully integrated quantum photonic circuit with an electrically driven light source,” *Nature Photonics*, vol. 10, pp. 727–732, Nov. 2016.
- [150] F. Pyatkov, V. Fütterling, S. Khasminskaya, B. S. Flavel, F. Hennrich, M. M. Kappes, R. Krupke, and W. H. P. Pernice, “Cavity-enhanced light emission from electrically driven carbon nanotubes,” *Nature Photonics*, vol. 10, p. 420, Apr. 2016.
- [151] A. Ishii, X. He, N. F. Hartmann, H. Machiya, H. Htoon, S. K. Doorn, and Y. K. Kato, “Enhanced Single-Photon Emission from Carbon-Nanotube Dopant States Coupled to Silicon Microcavities,” *Nano Letters*, vol. 18, no. 6, pp. 3873–3878, 2018.
- [152] Y. Luo, X. He, Y. Kim, J. L. Blackburn, S. K. Doorn, H. Htoon, and S. Strauf, “Carbon nanotube color centers in plasmonic nanocavities: A path to photon indistinguishability at telecom bands,” *Nano Letters*, vol. 19, no. 12, pp. 9037–9044, 2019. PMID: 31682759.
- [153] A. Jeantet, Y. Chassagneux, T. Claude, P. Roussignol, J. S. Lauret, J. Reichel, and C. Voisin, “Exploiting One-Dimensional Exciton-Phonon Coupling for Tunable and Efficient Single-Photon Generation with a Carbon Nanotube,” *Nano Letters*, vol. 17, no. 7, pp. 4184–4188, 2017.
- [154] Y. Colombe, T. Steinmetz, G. Dubois, F. Linke, D. Hunger, and J. Reichel, “Strong atom–field coupling for Bose–Einstein condensates in an optical cavity on a chip,” *Nature*, vol. 450, no. 7167, pp. 272–276, 2007.
- [155] R. Gehr, J. Volz, G. Dubois, T. Steinmetz, Y. Colombe, B. L. Lev, R. Long, J. Estève, and J. Reichel, “Cavity-based single atom preparation and high-fidelity hyperfine state readout,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 203602, May 2010.
- [156] E. Janitz, M. Ruf, Y. Fontana, J. Sankey, and L. Childress, “High mechanical bandwidth fiber-coupled fabry-perot cavity,” *Opt. Express*, vol. 25, pp. 20932–20943, Aug 2017.

-
- [157] J. Benedikter, H. Kaupp, T. Hümmer, Y. Liang, A. Bommer, C. Becher, A. Krueger, J. M. Smith, T. W. Hänsch, and D. Hunger, “Cavity-Enhanced Single-Photon Source Based on the Silicon-Vacancy Center in Diamond,” *Physical Review Applied*, vol. 7, p. 024031, Feb. 2017.
- [158] D. Wang, H. Kelkar, D. Martin-Cano, T. Utikal, S. Götzinger, and V. Sandoghdar, “Coherent coupling of a single molecule to a scanning Fabry-Perot microcavity,” vol. 7, no. 2, p. 021014, 2017.
- [159] D. Dangoisse, “Les lasers,” 2013.
- [160] G. Rempe, R. Thompson, H. J. Kimble, and R. Lalezari, “Measurement of ultralow losses in an optical interferometer,” *Optics Letters*, vol. 17, no. 5, pp. 363–365, 1992.
- [161] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert, R. Zenobi, B. Sick, B. Hecht, and U. P. Wild, “High-quality near-field optical probes by tube etching,” *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 2, pp. 160–162, 1999.
- [162] J. Sun, J. Li, R. R. Maier, D. P. Hand, W. N. MacPherson, M. Miller, J. M. Ritchie, and X. Luo, “Fabrication of a side aligned optical fibre interferometer by focused ion beam machining,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 23, no. 10, p. 105005, 2013.
- [163] K. Watanabe, J. Schrauwen, A. Leinse, D. Thourhout, R. Heideman, and R. Baets, “Total reflection mirrors fabricated on silica waveguides with focused ion beam,” *Electronics letters*, vol. 45, no. 17, pp. 883–884, 2009.
- [164] R. Kitamura, L. Pilon, and M. Jonasz, “Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature,” *Appl. Opt.*, vol. 46, pp. 8118–8133, Nov 2007.
- [165] S. Vadia, J. Scherzer, H. Thierschmann, C. Schäfermeier, C. Dal Savio, T. Taniguchi, K. Watanabe, D. Hunger, K. Karraï, and A. Högele, “Open-cavity in closed-cycle cryostat as a quantum optics platform,” *PRX Quantum*, vol. 2, p. 040318, Oct 2021.
- [166] B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, vol. 44. Oxford University Press, 2006.
- [167] G. Sallen, A. Tribu, T. Aichele, R. André, L. Besombes, C. Bougerol, M. Richard, S. Tatarenko, K. Kheng, and J.-P. Poizat, “Subnanosecond spectral diffusion mea-

- surement using photon correlation,” *Nature Photonics*, vol. 4, pp. 696–699, Oct 2010.
- [168] H. Kwon, M. Kim, M. Nutz, N. F. Hartmann, V. Perrin, B. Meany, M. S. Hofmann, C. W. Clark, H. Htoon, S. K. Doorn, A. Högele, and Y. Wang, “Probing trions at chemically tailored trapping defects,” *ACS Central Science*, vol. 5, no. 11, pp. 1786–1794, 2019. PMID: 31807680.
- [169] Y. Miyauchi, R. Saito, K. Sato, Y. Ohno, S. Iwasaki, T. Mizutani, J. Jiang, and S. Maruyama, “Dependence of exciton transition energy of single-walled carbon nanotubes on surrounding dielectric materials,” *Chemical Physics Letters*, vol. 442, no. 4-6, pp. 394–399, 2007.

Index

AFM :	Microscopie à force atomique
CoMoCAT :	Voie de synthèse des nanotubes de carbone par catalyse Cobalt/Molybdène
CQED :	Electrodynamique quantique en cavité
DOS :	Densité d'état
FSR :	Intervalle spectrale libre
FWHM :	Largeur à mi-hauteur
HBT :	Intereféromètre de Handbury Brown et Twiss
IRF :	Fonction de réponse instrumentale
PLE :	Etude de photoluminescence résolue en excitation
PSB :	Aile de phonon
rPSB :	Aile de phonon décalée vers le rouge
bPSB :	Aile de phonon décalée vers le bleu
PSF	Réponse impulsionnelle du dispositif optique
PZB :	Première zone de Brillouin
RMS :	Deviation standard
SEM :	Microscope électronique à balayage
SSPD :	Détecteur de photons uniques supraconducteur
SWCNT :	Nanotube de carbone monoparoi
TEM :	Microscope électronique en transmission
ZPL :	Raie à zéro phonon

Liste des symboles

a_0	Paramètre de maille du graphène
(n, m)	Indices chiraux des SWCNTs
\mathbf{C}_h	Vecteur chiral des SWCNTs
\mathbf{T}	Vecteur tangent des SWCNTs
λ_{exc}	Longueur d'onde du faisceau laser d'excitation
λ_{col}	Longueur d'onde des photons collectés
NA	Ouverture numérique
w_0	Largeur d'un faisceau gaussien
z_R	Longueur de Rayleigh d'un faisceau gaussien
γ_{FS}	Taux de relaxation d'un émetteur en espace libre
δ	$= \omega_{cav} - \omega_X$ désaccord spectral entre un émetteur et la cavité
g	Couplage lumière matière
ω_X	Fréquence de l'émetteur
ω_{cav}	Fréquence à résonance de la cavité
κ	Pertes de la cavité
F_P	$= \frac{3}{4\pi^2} \frac{\lambda^3}{V} Q_{cav}$, facteur de Purcell

-
- γ_{cav} = $\frac{1}{\tau_{cav}}$ taux de relaxation des photons dans la cavité
 γ_R Taux de relaxation radiative d'un émetteur solide
 γ_{NR} Taux de relaxation non-radiative d'un émetteur solide
 γ^* Taux de déphasage pur
 F_P^* = $\frac{3}{4\pi^2} \frac{(\lambda/n)^3}{V_{eff}} Q_{eff}$, facteur de Purcell généralisé pour un émetteur solide
 Q_{em} Facteur de qualité de l'émetteur
 Q_{eff} = $\left(\frac{1}{Q_{em}} + \frac{1}{Q_{cav}} \right)^{-1}$, facteur de qualité effectif
 V_{eff} Volume effectif du mode de cavité
 β = $\kappa \int_0^\infty \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle dt$, efficacité
 p Mode d'une cavité Fabry-Pérot
 R Coefficient de réflexion d'un miroir
 F Facteur de finesse
 \mathcal{F} Finesse
 $\Delta\lambda_p$ Largeur du mode p du pic de transmission de la cavité
 λ_p Longueur d'onde du mode p en résonance avec la cavité
 \mathcal{R} Rayon de courbure du miroir concave de la cavité
 L_{air} Longueur géométrique de la cavité
 L_g Profondeur de la dépression du miroir concave
 L_E Longueur de cavité vu par le champ électrique

L_{eff}	Longueur effective de l'énergie électromagnétique stockée dans la cavité
$R_{SSPD}(t)$	Réponse temporelle des SSPD
$S_{NT,FS}(t)$	Réponse temporelle de l'émetteur en espace libre
$S_{NT,cav}(t)$	Réponse temporelle de l'émetteur en cavité
η_{QY}	Rendement quantique de l'émetteur
DW	Facteur de Debye-Waller
P_{bal}	Profil spectral
$g^{(2)}(\tau)$	Corrélation du second ordre en intensité