

LICENCE SCIENCE DE LA MATIÈRE
École Normale Supérieure de Lyon
Université Claude Bernard Lyon I

Stage 2020–2021
Max MARROT
L3 Physique

Émetteurs fluorescents individuels dans le silicium

Résumé : L'objet principal de ce stage a été l'étude d'un défaut fluorescent du silicium, le centre G, via un montage de microscopie confocale à froid. De nombreux aspects variés ont été abordés, d'une part la mise en place du montage de microscopie confocale, mais également l'étude de la création de centres G par implantation et l'analyse de leur structure de niveaux d'énergie par mesure de photoluminescence résolue en temps.

Mots clefs : *Silicium , défauts uniques, centre G, microscopie confocale*

Stage encadré par :

Anaïs Dréau

anaïs.dreau@umontpellier.fr / tél. (+33) 6 64 00 03 57

Laboratoire Charles Coulomb

Batiment 21. Campus Triolet. Université de Montpellier. CC069, 34095 Montpellier

<https://coulomb.umontpellier.fr/>



Table des matières

Introduction	3
1 Défauts optiquement actifs dans les semiconducteurs	3
1.1 Présentation générale	3
1.2 Le centre G dans le silicium	5
2 Le dispositif expérimental	5
2.1 Le montage optique	5
2.1.1 Préparation des faisceaux d'excitation	5
2.1.2 Microscope confocal	5
2.2 Procédure d'alignement	8
3 Description et caractérisation des échantillons	10
3.1 Les échantillons étudiés	10
3.2 Scan de photoluminescence	10
3.3 Comparaison des méthodes d'implantation	11
3.3.1 Formation des centres G	11
3.3.2 Comparaison des échantillons	12
4 Résultats expérimentaux	12
4.1 Mesures sous excitation laser continue	13
4.1.1 Spectre de PL	13
4.1.2 Courbes de saturation	14
4.2 Photoluminescence résolue en temps	15
4.2.1 Dépendance en puissance	15
4.2.2 Dépendance en température	17
4.3 Dynamique de l'état métastable	17
Conclusion	17
Références	18

Remerciements

Je tiens à remercier toute l'équipe Technologies Quantiques à l'Etat Solide du Laboratoire Charles Coulomb pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche dans une ambiance très amicale et bienveillante. Merci à Yoann Baron et Alrik Durand pour m'avoir accompagné pendant ce stage, répondu à mes questions et fait découvrir la face pratique de la recherche expérimentale même pendant les moments où rien n'allait plus (merci aux travaux de démolition). Merci à Vincent Jacques, Pierre Valvin, Guillaume Cassabois et Isabelle Philip pour leur conseils et discussions. Merci également à tous les autres doctorants et stagiaires de l'équipe pour cette bonne ambiance générale qui régnait au labo. Merci à Boris Chenaud de m'avoir conseillé cette équipe pour réaliser mon stage, c'était un très bon conseil! Enfin merci particulièrement à Anaïs Dréau mon encadrante de stage pour son soutien et sa sollicitude tout au long de ce stage.

Introduction

La mécanique quantique a non seulement révolutionné la conception de la physique dans sa globalité, mais elle est également au coeur des développements technologiques majeurs du 20ème et 21ème siècle. Les nouvelles technologies quantiques permettent ainsi aujourd'hui la conception de capteurs quantiques ultra-sensibles à des échelles de résolutions inégalées, comme par exemple des magnétomètres ou des capteurs de température à l'échelle nanométrique en exploitant les propriétés d'un défaut de spin du diamant, le centre NV [1], mais également de communiquer de façon sécurisée sur de longues distances via des protocoles de cryptographie quantique dont le premier a été proposé par Bennett et Brassard en 1984 [2]. Ainsi l'informatique quantique, au delà des protocoles de cryptographie, est également intéressante de par la supériorité d'un ordinateur quantique par rapport à un ordinateur classique pour la réalisation de certaines tâches, comme cela a été montré par David Deutsch en 1985 [3]. Parmi les algorithmes quantiques les plus connus, on retrouve ainsi l'algorithme de factorisation des nombres premiers de Schor [4] ou encore l'algorithme de Grover qui permet une réduction polynomiale du temps de recherche d'un élément dans une liste non ordonnée [5].

Dans la perspective de fabrication d'un ordinateur quantique la création et la manipulation de bits quantiques est essentielle, et peut se faire en isolant des systèmes quantiques à l'échelle individuelle. Cependant le problème fondamental de la décohérence de ces systèmes due à leur interaction avec leur environnement limite énormément les applications possibles. D'énormes progrès ont été réalisés dans ce domaine au cours des quarante dernières années, et un des meilleurs exemples de bits quantiques sont ceux créés par le piégeage électromagnétique d'atomes froids. Ceux-ci étant bien isolés de leur environnement, ils possèdent un temps de cohérence particulièrement long. Cependant, ceux-ci sont peu pratiques dans une perspective de réalisation de micro-processeurs quantiques. Ainsi les systèmes quantiques en matière condensée sont en ce sens très prometteurs car plus facilement intégrables dans des systèmes aux échelles micrométriques. L'introduction de défauts ou d'impuretés dans la maille cristalline de semi-conducteurs permet d'obtenir des systèmes aux niveaux d'énergie quantifiés, que l'on désigne sous le nom d'atomes artificiels. C'est notamment le cas des centres colorés du diamant, comme le NV, ou encore du centre G dans le silicium qui est le principal objet des recherches réalisées pendant ce stage.

1 Défauts optiquement actifs dans les semiconducteurs

1.1 Présentation générale

Un semiconducteur est un matériau possédant une bande de valence et une bande de conduction séparées par une zone interdite, nommée le gap. Comme dit en introduction la présence d'un défaut dans la maille cristalline du semi-conducteur, pouvant être une lacune ou un nouvel atome substitutionnel ou interstitiel, peut introduire un spectre discret de niveaux d'énergies à l'intérieur du gap créant ainsi une structure semblable à un atome, d'où le nom d'atome artificiel (voir schéma figure 1). Ces défauts,

dès lors qu'ils sont optiquement actifs, peuvent être excités par un rayonnement laser et émettre des photons par fluorescence. S'il est possible de les isoler à l'échelle individuelle, ces défauts peuvent alors servir de source de photons uniques. Ceux-ci peuvent également posséder un spin électronique non nul dont la dynamique de résonance de spin est détectable optiquement : il devient alors possible de manipuler cet état, en le préparant par exemple dans un état donné par pompage optique et en le manipulant au moyen d'un champ magnétique micro-onde. [6]. Pour certains défauts, ces états de spin peuvent être manipulés et préserver leurs propriétés sur des temps de cohérence particulièrement longs, atteignant la seconde. [7]. Toutes ces caractéristiques font des défauts de spin dans les semi-conducteurs des sujets très intéressants dans le développement des technologies quantiques, que ce soit pour la conception de bits quantiques, la réalisation de capteurs nanométriques ou bien d'interfaces spin-photons.

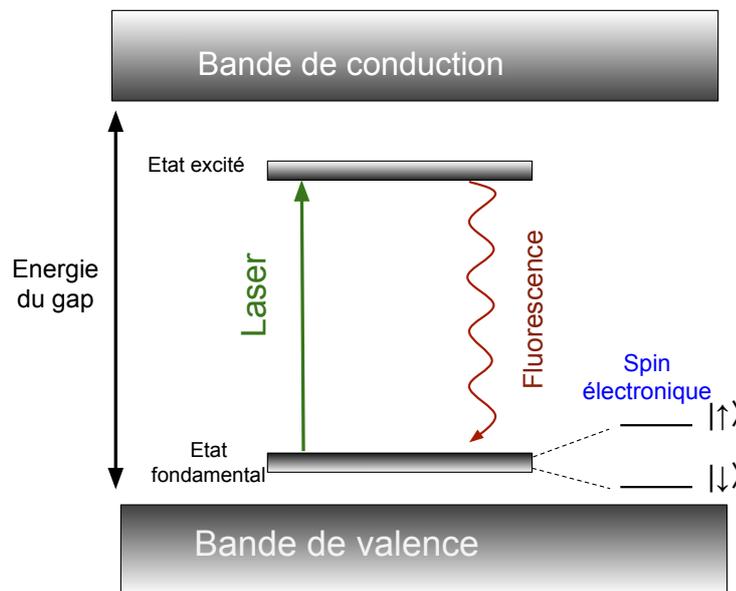


FIGURE 1: Schéma du modèle de la structure électronique d'un défaut ponctuel optiquement actif dans le gap d'un semi-conducteur, et possédant une structure de spin électronique. Schéma inspiré de [8].

Un défaut de spin dans les semi-conducteurs particulièrement intéressant est le centre NV du diamant (de l'anglais *Nitrogen Vacancy*), constitué d'un atome d'azote substitutionnel adjacent à une lacune dans la maille cristalline du diamant. Isolé à l'échelle individuelle pour la première fois en 1997 [9], ce défaut est parmi les plus étudiés et dont les propriétés sont les mieux connues. Son niveau fondamental est un état triplet de spin, pouvant donc comme expliqué précédemment être manipulé et contrôlé de façon cohérente, et dont les temps de cohérence peuvent atteindre la seconde [10]. Ce défaut a notamment permis la réalisation de la première intrication de spins distants de plus d'un kilomètre [11].

Cependant quelques difficultés non négligeables freinent le développement de technologies quantiques exploitant les propriétés du centre NV. Tout d'abord, le diamant est un matériau cher et très difficile à graver à l'échelle nanométrique, son emploi dans des dispositifs micro et nanométriques est difficile et limité. De plus sa longueur d'onde d'émission se situe dans le domaine du visible, ce qui pose un problème car cette gamme de longueur d'onde est soumise à des pertes importantes lors de la propagation dans une fibre optique (environ 8 dB/km).

Ainsi de nombreuses recherches portent sur la recherche d'autres défauts de spin rayonnants dans l'infrarouge permettant ainsi une propagation de signaux sur de grandes distances, et présents dans

des matériaux plus simples à nanofabriquer et adaptés aux processus industriels à large échelle.

1.2 Le centre G dans le silicium

Un des matériaux les plus prometteur est le silicium. Matériau le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène et le plus utilisé en micro-électronique, son quasi-monopole a poussé à une maîtrise de procédés de croissance et fabrication toujours plus précis : certains fabricants peuvent ainsi produire aujourd'hui des couches de silicium 28 purifié isotopiquement à plus de 99,9999 %.

De nombreux défauts émettant dans l'infrarouge ont été détectés dans le silicium [12], un des plus courants et étudiés est le centre G. Ce défaut, émettant dans le proche infrarouge dans la bande télécom O à 1279 nm, a pu être isolé et observé à l'échelle individuelle très récemment par l'unité de recherche chez laquelle j'ai réalisé mon stage [13]. Sa structure microscopique a été longtemps sujette à débat, et il est communément admis aujourd'hui que celui-ci est constitué de deux atomes de carbone substitutionnels reliés à un atome de silicium interstitiel [14]. Un des enjeux est de pouvoir contrôler le spin électronique de ce défaut pour l'utiliser comme bit d'information quantique. Des mesures de détection optique de la résonance magnétique de spin réalisées sur des ensembles de centres G du silicium dans les années 1980 indiquent que ce spin électronique non nul est situé dans un état métastable [15].

2 Le dispositif expérimental

2.1 Le montage optique

Le dispositif expérimental employé pour collecter la photoluminescence des défauts dans les échantillons de silicium étudiés est un microscope confocal à froid. Le montage possède trois lignes laser de différentes longueur d'onde, permettant une excitation différente des défauts et par conséquent différentes mesures. Pendant la durée de mon stage, j'ai principalement travaillé avec le laser infrarouge 976 nm, ainsi que le vert 532 nm pour lequel j'ai réaligné la quasi-totalité du montage optique.

2.1.1 Préparation des faisceaux d'excitation

La première partie du montage optique est la ligne d'excitation, schématisée figure 2. Cette portion a deux principales utilités : d'une part ajuster grossièrement la puissance du laser et d'autre part de piloter le laser en mode ON/OFF grâce au passage dans un modulateur acousto-optique (AOM).

En sortie du laser, le faisceau passe tout d'abord par une lame demi-d'onde puis un cube séparateur polarisé (PBS). Cette association permet de constituer un "robinet à photon" : en effet la lame demi-onde tourne la polarisation linéaire en sortie du laser et permet d'ajuster l'intensité transmise par le PBS. Après le premier passage par le PBS, le faisceau est focalisé sur le modulateur acousto-optique via une lentille convergente. En sortie de l'AOM, l'ordre 1 de diffraction uniquement est collecté via un iris et re-collimaté avec une seconde lentille convergente. Une lame quart-d'onde suivie d'un miroir est utilisée pour transformer la polarisation horizontale en une polarisation verticale. Le modulateur acousto-optique va permettre de moduler l'intensité du laser avec un temps de réponse d'environ 20 ns et notamment de réaliser des impulsions lasers qui serviront lors des séquences de mesures de photoluminescence résolue en temps. Après son second passage dans l'AOM le faisceau est ensuite réfléchi par le PBS, et après un passage par une lame demi-onde afin d'optimiser sa polarisation celui-ci est couplé dans une fibre monomode à maintien de polarisation jusqu'au montage optique principal.

La ligne du laser vert 532 nm présente également en sortie de fibre un télescope de grossissement 3. Son utilité est principalement d'agrandir le faisceau afin d'optimiser le couplage dans l'AOM.

2.1.2 Microscope confocal

Le montage de microscopie confocale est schématisé figure 3. Il est actuellement monté avec 3 lignes laser : un laser vert à 532 nm , un laser infrarouge à 976 nm , et un laser accordable de longueur d'onde comprise entre 1240 et 1380 nm.

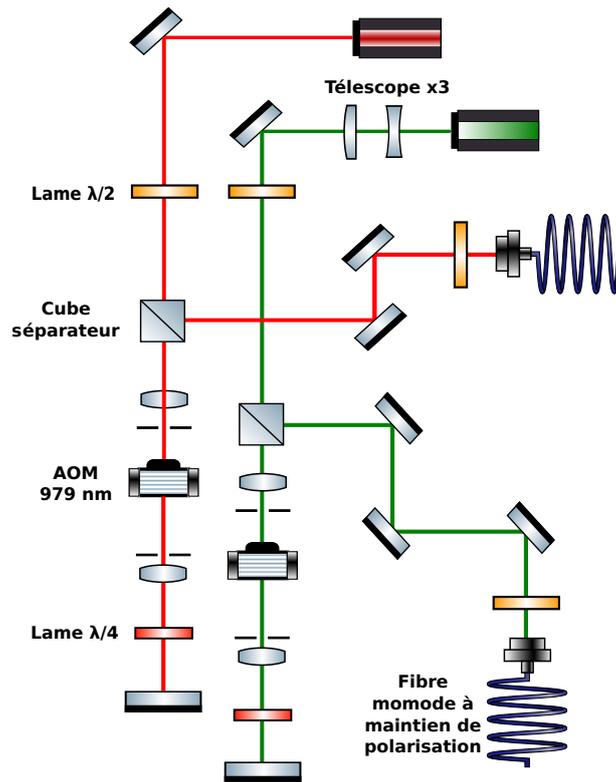


FIGURE 2: Schéma des lignes d'excitation des laser 976 nm et 532 nm.

Excitation optique de l'échantillon : En sortie de fibre, les lignes du 976 nm et du 532 nm sont recombinaées grâce à un miroir dichroïque passe-bas 900 nm, avant de passer par un filtre passe-bas 1000 nm afin d'éliminer la luminescence des fibres produite par diffusion Raman. Le laser vert est également légèrement décollimaté par un télescope constitué d'une lentille divergente de focale $f = -50$ mm et d'une lentille convergente de distance focale $f = +100$ mm afin d'adapter la taille du faisceau à la pupille d'entrée de l'objectif et de corriger les aberrations chromatiques de ce dernier. Les miroirs M1, M2 et M3 M4 sont employés pour réaliser l'alignement fin des faisceaux d'excitation des lasers 532 nm et 976 nm, M5 et M6 servent pour le laser accordable. Les faisceaux laser 532 nm et 976 nm sont ensuite réfléchis par un miroir dichroïque passe-haut 1000 nm qui réfléchit les longueurs d'ondes inférieures à 1000 nm et transmet les longueurs d'ondes au dessus, et arrive sur un miroir de direction ("steering mirror") qui est sur une monture piézoélectrique et qui réalise le balayage de l'échantillon. Deux miroirs paraboliques positionnés en montage 4f sont ensuite utilisés afin de conjuguer le plan du miroir avec celui de l'objectif de microscope, ce qui permet de maintenir le faisceau d'excitation dans la pupille d'entrée de l'objectif. Des miroirs paraboliques sont utilisés plutôt que des lentilles car ils ne possèdent pas d'aberrations chromatiques.

Contrôle et focalisation sur l'échantillon : Le faisceau pénètre ensuite dans le cryostat et est focalisé sur l'échantillon via un objectif de microscope (deux seront utilisés, chacun étant optimisé pour une certaine longueur d'onde de travail). Le tout est schématisé figure 4. La position de l'échantillon est contrôlée par 3 steppers piézoélectriques pilotant chacun une direction spatiale. Un scanner piézoélectrique est installé pour contrôler de façon très précise la position en z de l'échantillon. La température est contrôlée finement par un bloc de régulation de température positionné sous l'échantillon. Le cryostat employé fonctionne à l'hélium liquide en circuit fermé, et permet de faire descendre la température de la platine à 4 K sur laquelle est fixée la tourelle de l'échantillon.

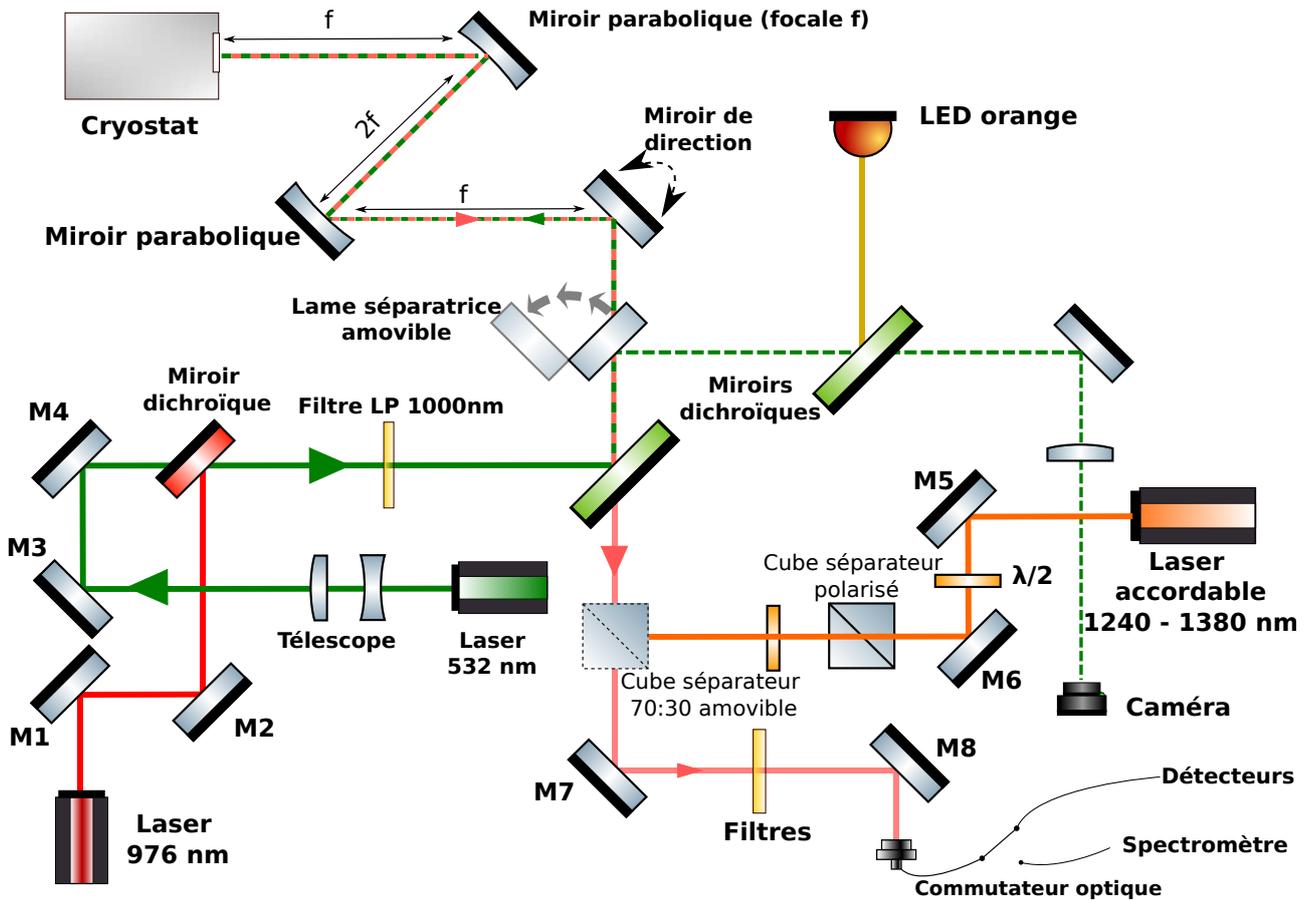


FIGURE 3: Schéma du montage principal, le microscope confocal.

Visualisation directe de l'échantillon : Une lame séparatrice amovible a été mise en place afin de pouvoir observer directement la réflexion de la lumière sur l'échantillon en l'amenant sur une caméra (Thorlabs DCC1545M). Cela permet d'une part d'obtenir une image de l'échantillon lorsque celui-ci est éclairé avec une diode (infrarouge ou orange selon l'objectif de microscope utilisé), et de se repérer sur celui-ci lorsqu'on cherche à se déplacer ou changer d'échantillon lorsque plusieurs sont collés sur un même support. Un exemple d'image obtenue à la caméra visible est montré figure 5. Mais cela permet également d'observer la réflexion du laser sur la surface de l'échantillon, ce qui sera utile pour l'alignement du montage, ainsi que pour se repérer grossièrement dans l'échantillon. La procédure d'alignement et l'utilisation de l'image de la caméra est détaillée dans la partie 2.2.

Collection de la photoluminescence de l'échantillon : Une fois l'échantillon excité, la photoluminescence émise est collectée par le même objectif et suit le trajet inverse jusqu'au miroir dichroïque passe-haut 1000 nm. La plage spectrale de la photoluminescence émise par les défauts de spin étudiés ici étant dans le proche infrarouge entre 1.1 et 1.5 μm celle-ci sera donc transmise par le miroir dichroïque. Elle traverse ensuite un cube séparateur 70 :30 (transmission/réflexion) servant à introduire le laser accordable dans la ligne d'excitation. Celui-ci est amovible car est retiré dans un souci d'optimisation dès lors que le laser accordable n'est pas utilisé. Il fait en effet perdre 30% de la photoluminescence collectée, ce qui n'est pas négligeable compte tenu de la faible photoluminescence émise notamment lors de l'étude de centres uniques par exemple. La photoluminescence est ensuite réfléchiée par les miroirs M7 et M8 dont l'utilité est d'optimiser l'alignement optique et le couplage dans la fibre optique de collection, puis traverse des filtres réglables (association de filtres passe-haut et passe-bas de différente fréquence de coupure afin de pouvoir régler la plage spectrale collectée). Elle est enfin couplée dans une fibre monomode (diamètre du coeur de 8.2 μm) qui agit également comme trou de confocalité, ce qui permet un filtrage spatial de la photoluminescence en ne collectant la lumière émise par un faible

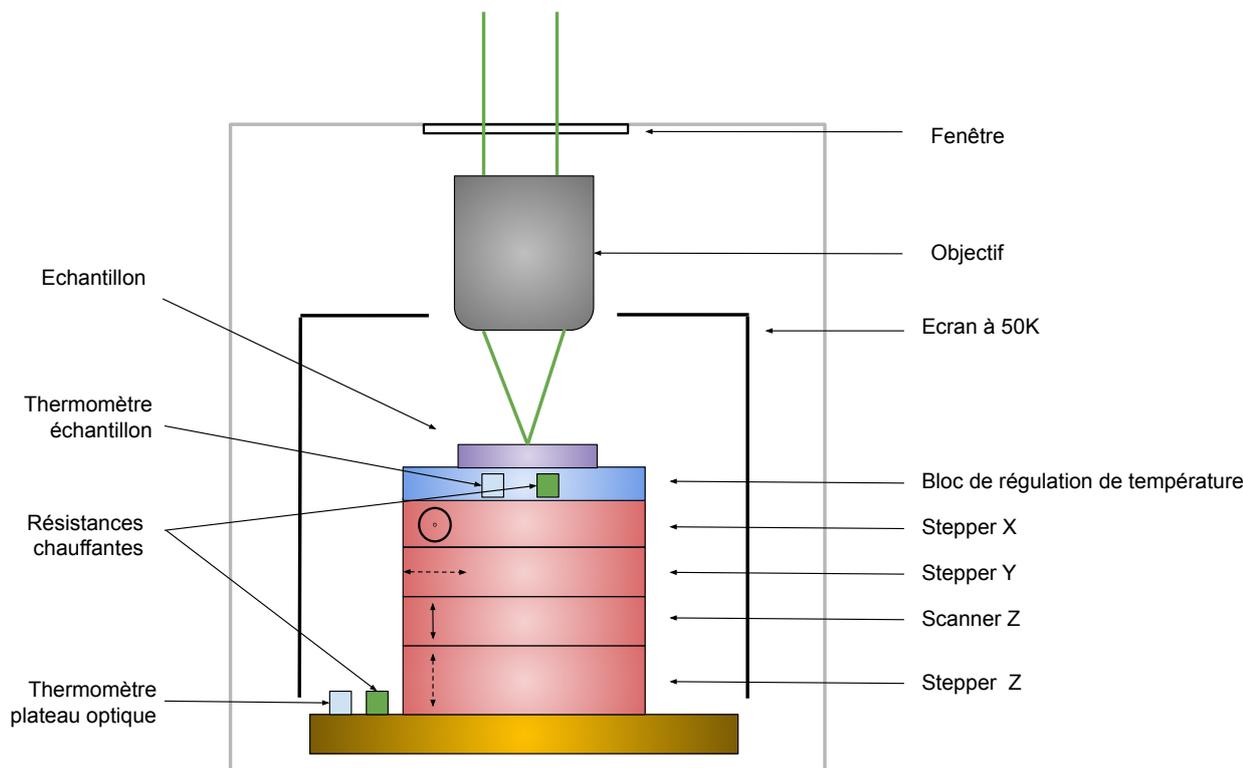


FIGURE 4: Schéma de la chambre du cryostat

volume de l'échantillon. Le signal passe ensuite par un commutateur optique qui permet de le diriger au choix vers les détecteurs ou vers le spectromètre.

2.2 Procédure d'alignement

Une partie conséquente de mon stage a été consacrée au réaligement de différentes parties du montage, soit car des pièces ont été changées ou ajoutées, ou bien car certaines lignes devaient être réoptimisées. Au début de mon stage les mesures étaient réalisées avec le laser 976 nm et certaines avec le laser accordable 1240-1380 nm, puis la décision a été prise de repasser au laser vert 532 nm. Il a ainsi fallu changer l'objectif de microscope à l'intérieur du cryostat, car il était optimisé pour l'infrarouge et non le visible. Les miroirs paraboliques étant fixés sur le cryostat ils ont également été déplacés. Enfin l'AOM utilisé dans la ligne d'excitation ayant été bougé, il fallait donc aligner cette partie. Ainsi j'ai été amené à aligner la quasi totalité de la ligne du laser vert à 532 nm.

Dans un premier temps on commence par s'assurer à l'oeil nu que le faisceau est globalement bien centré et traverse correctement chaque optique du montage. Bien que cette partie soit relativement simple lorsqu'on travaille avec le laser vert 532 nm qui est dans le visible, cela devient déjà plus complexe avec les lasers dans l'infrarouge, invisibles à l'oeil nu, qui nécessitent l'utilisation d'une carte de détection absorbant dans l'infrarouge et fluorescent dans le visible afin de voir le faisceau. Pour centrer correctement le faisceau on place deux iris le long du trajet afin de limiter au maximum un angle potentiel. La méthode diffère ensuite selon la partie du montage à aligner.

Alignement de l'AOM : L'alignement de la ligne de préparation des faisceaux laser (schématisée figure 2) consiste essentiellement à optimiser le couplage du faisceau dans le modulateur acousto-optique puis dans la fibre optique. Une fois le montage grossièrement aligné, on déplace légèrement l'AOM afin de maximiser la puissance transmise au premier ordre lors du premier passage (valeur maximale atteinte de 78% de puissance transmise) puis du second passage dans celui-ci (47% de puissance transmise). Une fois les deux passages dans l'AOM optimisés il reste à aligner le faisceau pour qu'il se couple au

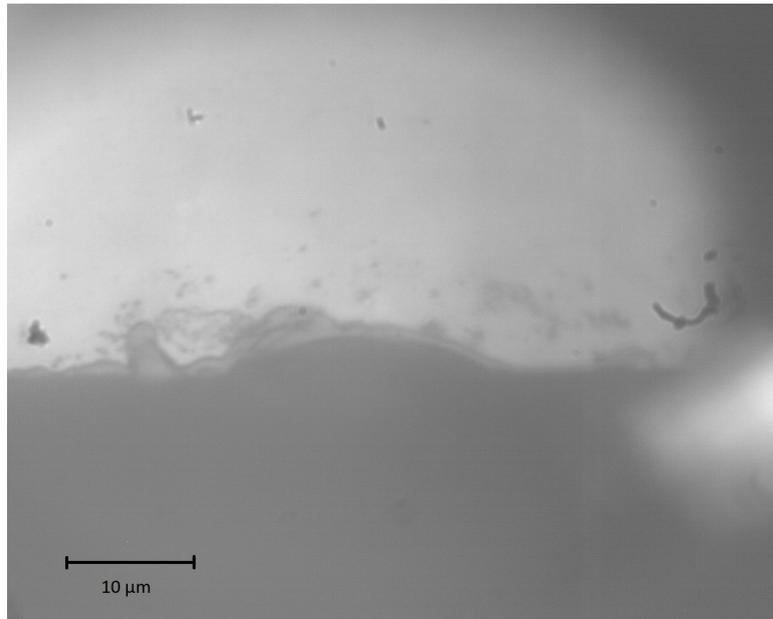


FIGURE 5: Image du bord inférieur d'un échantillon observé à la caméra (Thorlabs DCC1545M) sous éclairage d'une diode orange 617 nm (Thorlabs M617L3).

mieux dans la fibre. Cela se fait à l'aide de deux des trois miroirs présents sur le trajet. On commence par bouger un seul des miroirs avec les deux vis jusqu'à atteindre un maximum de puissance transmise, puis on change légèrement l'angle en faisant du "beam walking" : on désaligne un miroir et on compense en bougeant l'autre : cela permet de changer l'angle sans changer la position du faisceau ou vice-versa.

Alignement grossier du microscope : Une fois la ligne d'excitation alignée il faut maintenant aligner le microscope confocal (schématisé figure 3). On commence par aligner les miroirs paraboliques. Les optiques sont placées de façon à ce que le faisceau soit grossièrement centré, et on ajuste les miroirs pour faire en sorte d'être bien en montage 4f : le faisceau doit rester collimaté en sortie des miroirs. On règle ensuite plus finement à l'aide de la caméra : en observant la réflexion du laser sur l'échantillon, on ajuste les miroirs paraboliques pour avoir une tâche relativement circulaire, puis on utilise les miroirs simples de l'excitation (M1 et M2) pour d'une part centrer la tâche, et d'autre part ajuster l'angle en faisant du beam walking. Visuellement cela revient à ajuster la réflexion pour avoir une tâche circulaire, et surtout une répartition symétrique de la lumière lorsqu'on fait varier la hauteur de l'échantillon. On règle enfin la collection en injectant un pointeur laser dans le sens inverse du chemin optique et en alignant ce faisceau à la caméra sur celui de l'excitation.

Alignement fin du microscope : Cette première phase d'alignement a permis de pouvoir observer la photoluminescence des défauts dans les échantillons, ce qui va servir à faire le réglage fin du montage. On se déplace sur centre unique pour le réglage fin. Le but est alors de superposer le mieux possible 2 points : celui correspondant au faisceau venant exciter le défaut et le point correspondant à la zone focalisée dont la lumière est collectée. Pour cela on optimise la position sur un défaut unique, puis on règle légèrement la collection pour maximiser la photoluminescence reçue, on réoptimise la position, on touche légèrement à l'excitation, puis on répète ce cycle tant que la photoluminescence collectée augmente.

3 Description et caractérisation des échantillons

3.1 Les échantillons étudiés



(a) Schéma de l'échantillon AndreJK-1

(b) Schéma des échantillons Prometheus

FIGURE 6: Schéma de la structure verticale des deux échantillons de silicium-sur-isolant étudiés.

Au cours de mon stage j'ai pu travailler sur plusieurs échantillons de silicium, dont les structures sont schématisées figure 6. Le premier (AndreJK1) est celui qui était déjà installé lors de mon arrivée. Il est composé d'une couche de silicium de 220 nm d'épaisseur, qui repose sur une couche de silice SiO_2 de 1 μm d'épaisseur. Le tout repose sur une grande couche de silicium d'environ 1mm d'épaisseur. Cet échantillon est un des premiers à avoir été étudié par l'équipe avec laquelle j'ai réalisé mon stage, et est notamment celui sur lequel des centres uniques ont pu être observés pour la première fois [13]. Cet échantillon, comme ceux de la série Prometheus, possèdent une zone sur laquelle une implantation a été réalisée : un bombardement d'atomes de Carbone, ainsi qu'une irradiation de protons afin de créer des centres G (la procédure est détaillée partie 3.3.1). Un exemple de scan de photoluminescence de l'échantillon est donné figure 7

Le second type d'échantillon étudié (nommé Prometheus) a globalement la même structure que le précédent. Cependant, la couche supérieure est constituée de 60 nm de ^{28}Si purifié isotopiquement à 99,999 %, posée sur une couche de silice SiO_2 . Ces échantillons (au nombre de 6) ont pour but d'étudier l'influence des différents paramètres d'implantation pour optimiser la formation des centres G individuels. Ils ont été irradiés avec des doses variables et ont subi différents recuits (voir 1).

3.2 Scan de photoluminescence

Une des mesures les plus fréquemment réalisées sur les échantillons est un scan de photoluminescence. Cela permet une observation directe de la photoluminescence de l'échantillon sur une certaine zone balayée à l'aide du miroir de direction. Deux exemple de scan sont montrés figure 7. Ceux-ci ont été réalisés sur des zones non implantées des échantillons avec deux lasers différents, le laser infrarouge 976 nm pour l'un et le laser vert 532 nm pour l'autre. On peut observer sur ces scan de nombreux centres photoluminescents, qui ne sont cependant pas nécessairement des émetteurs uniques, il faudrait pour vérifier cela mesurer leur fonction d'autocorrélation du second ordre ($g^{(2)}$). Ces deux scan illustrent également la différence du comportement des émetteurs fluorescents en fonction de la longueur d'onde : ceux-ci saturent à des puissances bien plus faibles pour le laser 532 nm que le 976 nm (plus de détails sur les courbes de saturation partie 4.1.2). Cela permet d'améliorer significativement le rapport signal

sur bruit d'une part en travaillant à puissance plus faible ce qui limite la photoluminescence du fond qui augmente linéairement avec la puissance, et d'autre part car le laser 532 nm a une profondeur de pénétration plus faible (environ 1 μm) que le laser 976 nm (97 μm) ce qui limite l'excitation potentielle de défauts situés plus profondément dans l'échantillon que la couche superficielle de silicium.

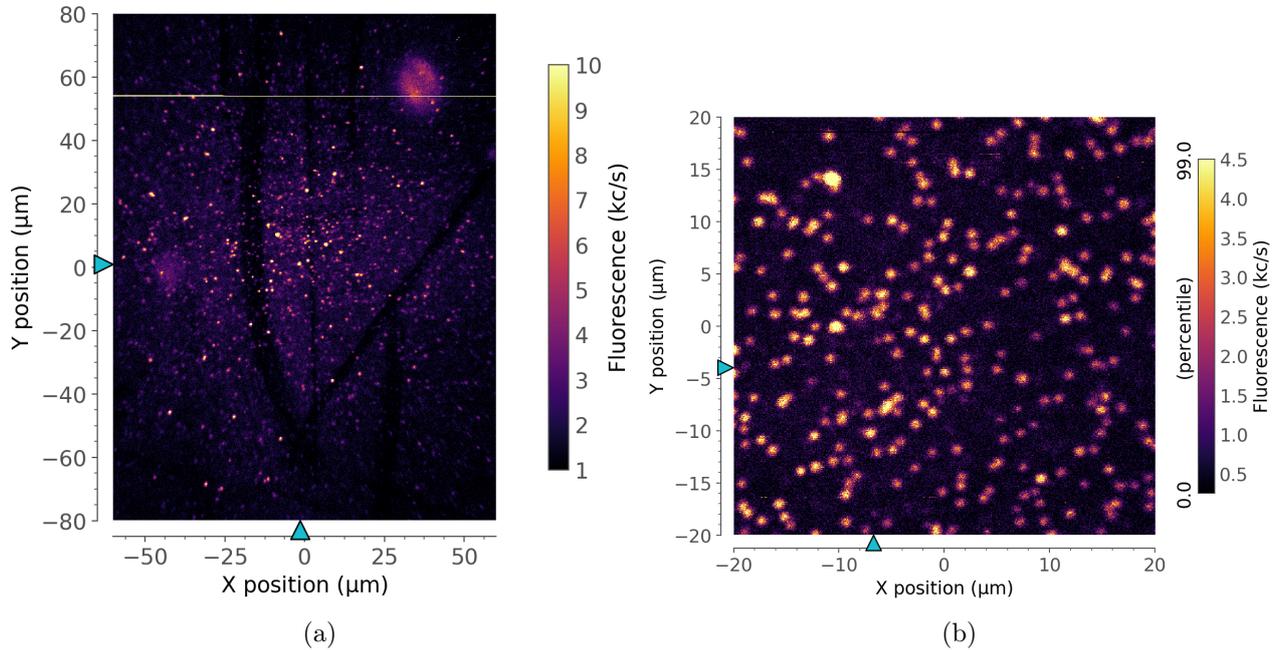


FIGURE 7: Deux exemples de scan de photoluminescence à balayage : (a) une zone non implantée de l'échantillon AndreJK-1, scan réalisé avec le laser 976 nm pour une puissance de 500 μW à une température de 30 K. La ligne horizontale à 58 μm est une erreur expérimentale : la lumière a été brièvement allumée lors du scan. (b) Une zone non implantée de l'échantillon Prometheus_2 scanée avec le laser vert 532 nm pour une puissance de 10 μW à 30 K.

3.3 Comparaison des méthodes d'implantation

3.3.1 Formation des centres G

La procédure de fabrication des centres G dans un échantillon type est composée de plusieurs étapes :

Implantation carbone : Le substrat est soumis à un faisceau d'ions carbone afin d'introduire ceux-ci dans la matrice de silicium. Le flux du faisceau d'ions est variable, et est compris entre $[C] = 3 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ et $3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$.

Recuit haute température : L'étape précédente d'implantation carbone endommage fortement le cristal de silicium, ainsi on procède à un recuit rapide à haute température (1000 $^{\circ}\text{C}$) d'une durée de 20 s sous atmosphère inerte de diazote N_2 afin de réparer la maille cristalline.

Irradiation proton : L'étape suivante consiste à irradier en protons H^+ le silicium avec un flux variable compris entre $[\text{H}^+] = 3 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ et $3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$. Dans la création de centre G elle permettrait la migration d'un atome de carbone substitutionnel vers un site proche d'un second carbone substitutionnel afin de former le centre G avec un silicium interstitiel.

Recuit basse température : L'échantillon subit finalement un recuit à basse température (T est comprise entre 100 et 200 $^{\circ}\text{C}$), étape qui permettrait de rendre mobile les atomes de carbone interstitiels.

Échantillon	Implantation Carbone	Recuit 1000 °C	Irradiation H ⁺	Recuit basse température
Prometheus_0	Non	Non	Non	Non
Prometheus_1	Oui	Non	Oui	Non
Prometheus_2	Oui	Oui	Oui	Non
Prometheus_3	Oui	Oui	Oui	Oui (à T= 100°C)
Prometheus_4	Oui	Oui	Oui	Oui (à T= 125°C)
Prometheus_5	Oui	Oui	Oui	Oui (à T= 150°C)
Prometheus_6	Oui	Oui	Oui	Oui (à T= 175°C)
Prometheus_7	Oui	Oui	Oui	Oui (à T= 200°C)

TABLE 1: Récapitulatif des différences de procédure d’implantation pour les échantillons de la série Prometheus.

3.3.2 Comparaison des échantillons

La série d’échantillons Prometheus est composée de sept échantillons ayant été préparés de façon différente afin de pouvoir évaluer l’influence notamment des recuits dans la formation de centres G. Les différences sont résumées dans le tableau 1. Pendant la durée de mon stage seule une étude qualitative a été réalisée sur quatre des échantillon, Prometheus 0, 1, 2 et 5. Des scans ont été réalisés sur chacun des échantillons, et sont présentés figure 8.

On observe des différences notables de photoluminescence selon les échantillons. Ainsi Prometheus 0 (8a), qui n’a subi aucun traitement, semble posséder quelques défauts natifs en densité relativement faible (mais qui ne sont pas des centres G. En revanche on peut observer des ensembles photoluminescents sur les trois autres échantillons, avec cependant une différence notable entre prometheus 1 (8b) qui n’a pas subi de recuit haute température contrairement à prometheus 2 et 5. Cela montre ainsi l’importance du recuit haute température dans la formation de défauts photoluminescents. Les quelques bandes sombres dans le scan de l’échantillon Prometheus 5 (figure 8d) sont dues à une saturation des capteurs, la photoluminescence étant supérieure à 1 million de coups par seconde. En dehors des zones implantées, on a également pu constater la création de centres G individuels dans les échantillons ayant subi un recuit haute température, résultat qui n’était pas attendu. Ainsi il semble donc, qualitativement, que la méthode de préparation la plus efficace pour la formation de défauts fluorescents soit un recuit haute température suivi d’un recuit long basse température, prometheus 5 étant l’échantillon possédant les zones les plus lumineuses. Bien sûr ce ne sont que des considérations relativement qualitatives, et d’autres études plus fines seront réalisées par la suite, mais elles permettent déjà une vue d’ensemble sur l’influence des méthodes de préparation sur la formation de centres G dans le silicium.

4 Résultats expérimentaux

Cette dernière partie présente les principaux résultats obtenus lors de mon stage : tout d’abord une caractérisation de la photoluminescence des centre G lorsqu’ils sont soumis à une excitation laser continue, notamment leur spectre de photoluminescence ainsi que l’évolution de la photoluminescence en fonction de la puissance d’excitation et le phénomène de saturation. La seconde partie est consacrée aux mesures de photoluminescence résolue en temps et à l’exploration de l’influence de différents paramètres comme la puissance d’excitation ou la température sur la dynamique de photoluminescence. Enfin la troisième partie se concentre sur l’étude de la dynamique de l’état métastable des centre G.

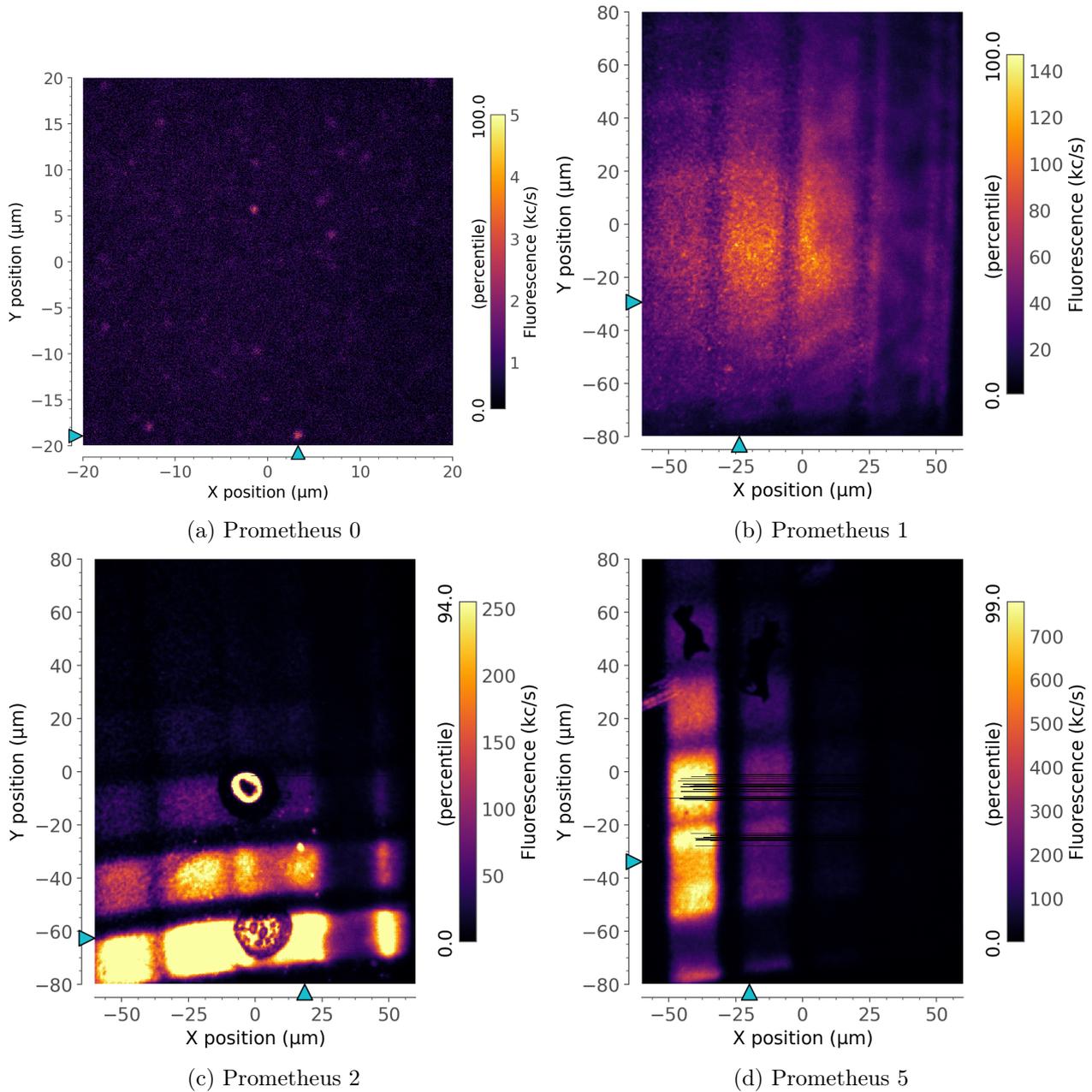


FIGURE 8: Scan de photoluminescence des échantillons Prometheus, tous réalisés avec le laser YAG 532 nm pour une puissance de 100 μ W sauf Prometheus 0 pour lequel 10 μ W ont été utilisés car ne possédant que des défauts natifs étant donné qu'il n'a pas subi d'implantation.

4.1 Mesures sous excitation laser continue

4.1.1 Spectre de PL

La figure 9 montre un spectre de photoluminescence entre 1100 nm et 1600 nm réalisé sur un ensemble de centres G excités par un laser continu à 532 nm. Ce spectre peut être séparé en deux parties : premièrement un raie étroite d'intensité importante à 1279 nm qui provient de l'émission d'un photon sans émission de phonons, ce qui lui vaut son nom de "raie à zéro phonon" (ou ZPL : "zero phonon line"). Deuxièmement on peut observer pour les longueurs d'ondes plus importantes une large composante spectrale correspondant à l'émission de photons accompagnée d'émission de phonons nommée la bande latérale de phonons (ou "Phonon-Side Band"). On retrouve notamment dans cette bande spectrale une raie étroite à 1380 nm nommée dans la littérature raie E et qui est caractéristique du centre G.

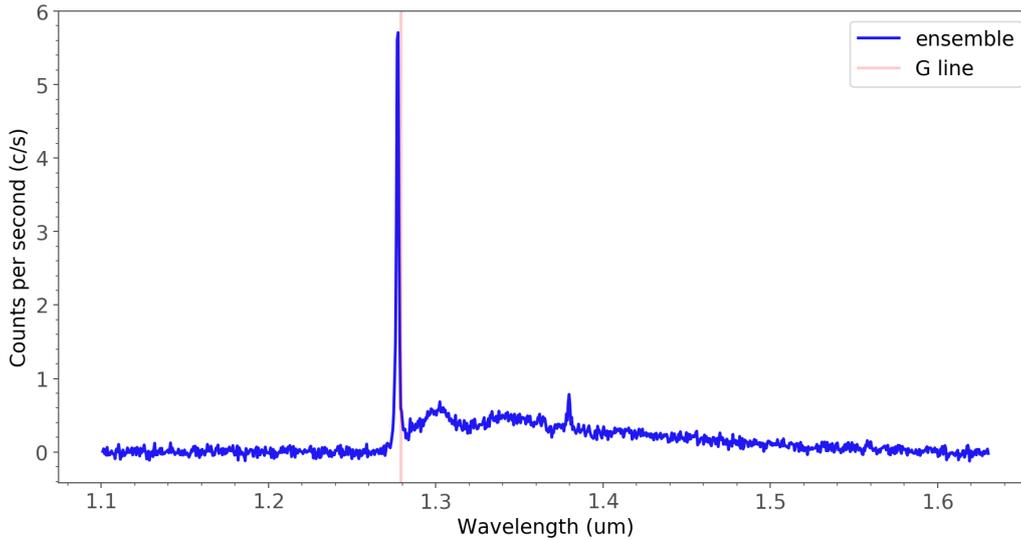


FIGURE 9: Spectre de la photoluminescence émise par les ensembles de Prometheus 5 excités par le laser YAG 532 nm à une puissance de 100 μ W.

4.1.2 Courbes de saturation

Cette partie s'intéresse au phénomène de saturation de la photoluminescence des centres G. Lorsqu'un centre unique est éclairé par une source laser continue, la photoluminescence émise varie en fonction de la puissance laser de l'excitation. Si à faible puissance l'évolution est linéaire, celle-ci ne l'est que jusqu'à une certaine puissance, la puissance de saturation, à partir de laquelle l'intensité rayonnée va tendre vers une valeur limite de saturation I_{sat} . Un exemple de courbe de saturation réalisée sur un centre photoluminescent est présenté figure 10. Les courbes tracées sont respectivement la photoluminescence du défaut, celle du fond qui permet d'évaluer le bruit, la différence des deux et la courbe de modélisation, ainsi que le rapport signal sur bruit. On remarque bien sur cette courbe la différence d'évolution de la photoluminescence : tandis que le bruit augmente de façon linéaire en fonction de la puissance, on remarque bien le phénomène de saturation pour la photoluminescence du défaut. La puissance de saturation de 3 μ W est assez commune pour les défauts G excités par le laser 532 nm. On ne s'attardera pas ici sur les valeurs exactes des puissances de saturation car ce n'était pas l'objet des mesures réalisées pendant mon stage. L'intérêt est ici plutôt, tout comme le spectre montré plus tôt, d'évaluer qualitativement le bon fonctionnement du montage expérimental. En effet, lors de mon stage des valeurs erronées de plusieurs ordre de grandeur de P_{sat} ont mis en évidence un problème au niveau du montage, probablement dû à un dépôt d'impuretés sur l'échantillon, ce qui nous a amené à réchauffer le cryostat et casser le vide pour ensuite repomper et refroidir l'échantillon, ce qui a corrigé le problème.

Ce phénomène de saturation en puissance de la photoluminescence des défauts s'explique très bien par un modèle de système à deux niveaux pour le centre G. En résolvant les équations de population, on obtient alors une intensité en régime stationnaire de la forme :

$$I_{PL} = \frac{I_{sat}}{1 + \frac{P_{sat}}{P}}$$

C'est ce modèle qui est utilisé pour ajuster la courbe figure 10, modèle qui semble bien ajuster les données expérimentales. Le modèle à deux niveaux est donc satisfaisant, mais nous allons voir dans les parties suivante que des mesures de photoluminescence résolue en temps permettent de mettre en évidence une dynamique plus complexe impliquant notamment la présence d'une transition non-radiative vers un niveau d'énergie métastable.

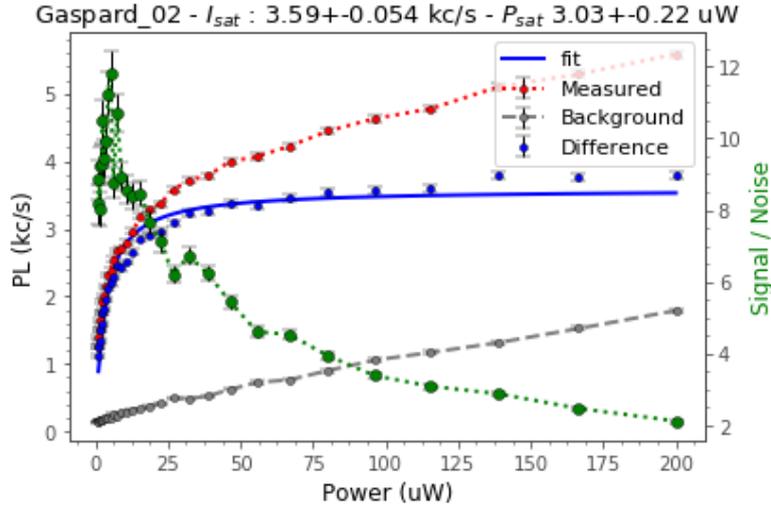


FIGURE 10: Courbe de saturation en puissance réalisée sur un centre photoluminescent sous excitation continue par un laser YAG 532 nm. Sont tracées la photoluminescence du défaut (rouge), la photoluminescence du fond (gris), la différence des deux (bleu) et la courbe de modélisation, ainsi que le rapport signal sur bruit (vert)

4.2 Photoluminescence résolue en temps

On s'intéresse maintenant dans cette partie à des mesures de photoluminescence résolue en temps pour aller sonder le niveau métastable où serait le triplet de spin du centre G. Le principe de mesure est le suivant : une impulsion est envoyée sur l'échantillon, d'une durée $t_{trig} = 50ns$ servant à déclencher les capteurs et l'acquisition, puis un premier temps d'attente $\tau_1 = 5\mu s$, suivi d'une impulsion laser d'une durée $\tau = 6\mu s$ et enfin un second temps d'attente $\tau_2 = 10s$. L'impulsion laser joue deux rôles : à la fois celui de pulse d'initialisation de part sa longue durée qui permet un grand nombre de cycles d'absorption-émission et donc d'amener les populations des différents dans un régime stationnaire, mais également un rôle de pulse de lecture car le comportement de la photoluminescence au début de cet intervalle de temps va permettre de sonder la répartition des populations. Cette séquence est ensuite répétée un grand nombre de fois et est accumulée afin d'augmenter le rapport signal-sur-bruit.

4.2.1 Dépendance en puissance

La figure 11a montre l'évolution temporelle de la photoluminescence lors du pulse laser. La photoluminescence est négligeable avant le début du pulse, puis augmente brutalement sur un temps caractéristique très court (environ 50 ns, ce qui correspond au temps de montée de l'AOM délivrant le pulse laser) jusqu'à atteindre environ 40 c/s (on utilise ici l'unité de coups par seconde mais celle-ci est arbitraire, seule les valeurs relatives de la PL par rapport à la photoluminescence en régime stationnaire sont importantes). On observe ainsi un dépassement de la valeur de PL à l'état stationnaire (fin de pulse), que l'on nomme "overshoot". La PL diminue ensuite car des populations sont transférées dans l'état métastable, jusqu'à se stabiliser autour de 10 c/s jusqu'à la fin du pulse, et diminue ensuite avec deux temps caractéristiques jusqu'à atteindre une valeur négligeable après celui-ci.

La figure 11b montre les signaux de photoluminescence résolue en temps obtenus pour différentes puissances, allant de 3 μW à 300 μW . Ceux-ci sont normalisés sur le niveau du signal en régime stationnaire. On peut remarquer que l'amplitude de l'overshoot dépend de la puissance d'excitation. Ceci est résumé figure 12a. L'amplitude de l'overshoot est définie comme le rapport entre sa valeur maximale et la valeur de la photoluminescence en régime stationnaire. Ainsi cette amplitude semble augmenter à mesure que la puissance d'excitation augmente.

Deux ajustements de la décroissance de la PL à partir de l'overshoot ont été réalisés afin de caractériser cette dynamique : un ajustement en décroissance exponentielle, et un en décroissance bi-

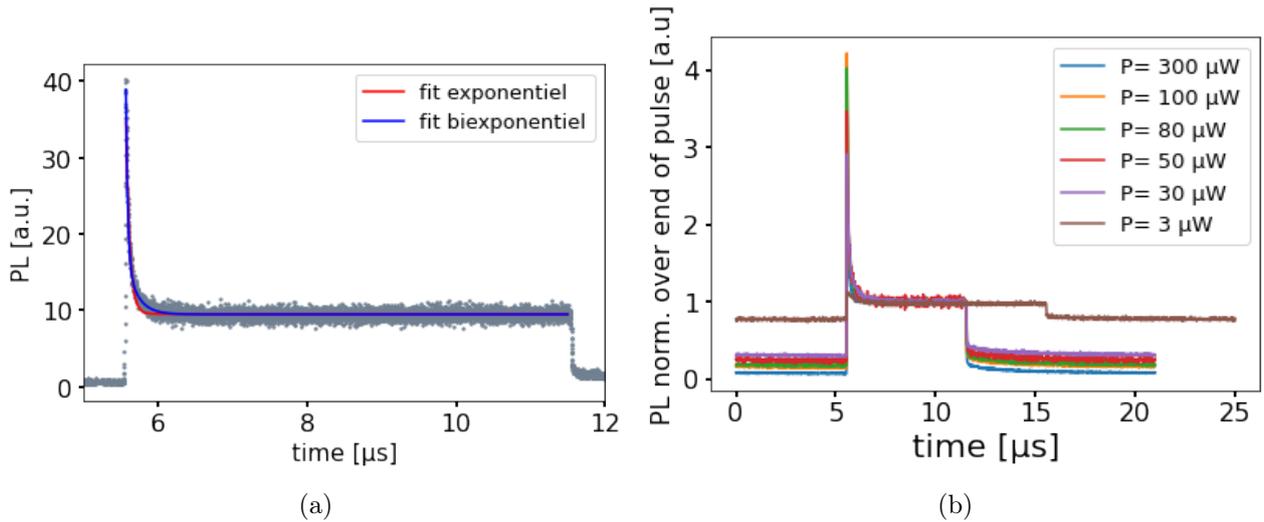


FIGURE 11: Courbes de photoluminescence résolue en temps réalisées à excitation résonnante 1279 nm. **(a)** : signal de PL obtenu avec une puissance laser de 300 μW , zoom sur le pulse de lecture, deux fit de l'overshoot ont été réalisés : un monoexponentiel (rouge) et un biexponentiel (bleu). **(b)** : Courbes de photoluminescence résolue en temps pour différentes puissances d'excitation laser, de 3 μW à 300 μW .

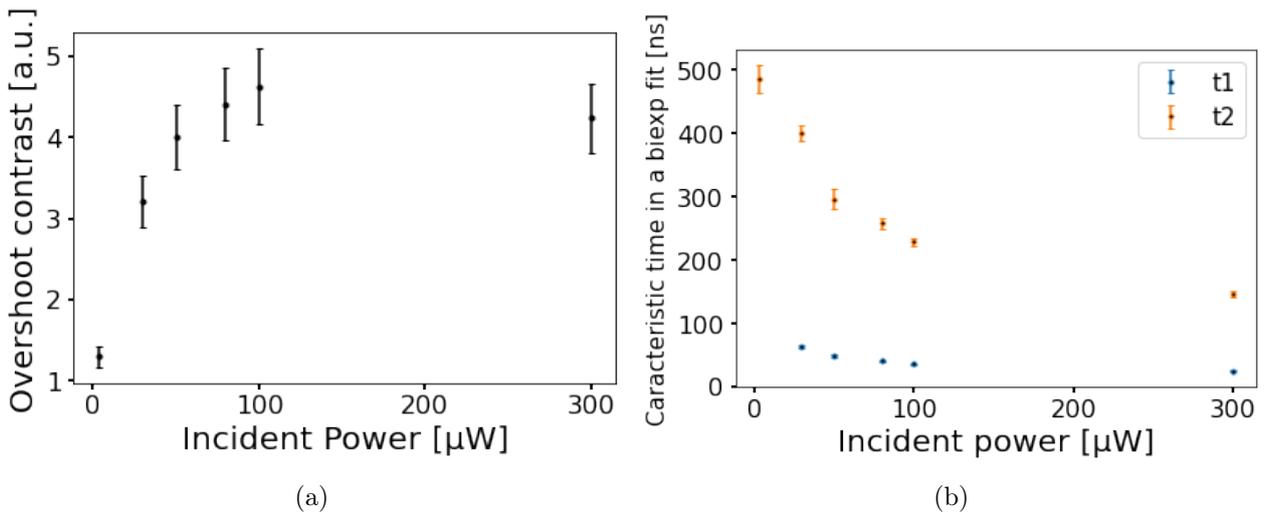


FIGURE 12: Différentes données du signal de photoluminescence résolue en temps en fonction de la puissance. **(a)** : Évolution de l'amplitude de l'overshoot en fonction de la puissance d'excitation. L'amplitude est définie ici comme le rapport entre la valeur maximale de l'overshoot et la valeur de la PL du niveau stationnaire. **(b)** : Évolution des temps caractéristiques du fit bi-exponentiel de la décroissance de la photoluminescence de l'overshoot jusqu'au niveau stationnaire.

exponentielle (de la forme $PL(t) = PL_{stat} + Ae^{-t/t_1} + Be^{-t/t_2}$). Dans la gamme de puissance explorée, de 3 μW à 300 μW , la décroissance de la PL à partir de l'overshoot semble se faire en deux temps, un court de l'ordre de 50 ns et un long (entre 200 et 500 ns). La figure 11a montre en effet que le modèle en décroissance bi-exponentielle semble mieux ajuster le signal. Les temps caractéristiques de décroissance du signal sont résumés figure 12b. Ceux-ci diminuent avec la puissance d'excitation, vraisemblablement parce que le niveau métastable est peuplé plus vite, et on peut remarquer qu'il n'y a pas de temps court à 3 μW , probablement car cette puissance est trop faible : le temps court est de l'ordre de grandeur du temps long, et le temps long n'est plus vraiment détectable sur la fenêtre du signal.

4.2.2 Dépendance en température

Après avoir observé la variation de dynamique de la PL résolue en temps en fonction de la puissance d'excitation, d'autres mesures ont été réalisées en faisant cette fois-ci varier la température du cryostat. La figure 13 montre la PL résolue en temps obtenue pour 4 températures de l'échantillon différentes allant de 15 K à 50 K. La figure 13b montre une augmentation de l'amplitude de l'overshoot en fonction de la température. On peut observer de plus figure 13a la variation de la décroissance de la PL à la fin du pulse. Celle-ci se fait sur un temps d'autant plus long que la température de l'échantillon est faible. Cet effet semble indiquer qu'un défaut métastable de longue durée de vie se vide de manière radiative après l'extinction du laser.

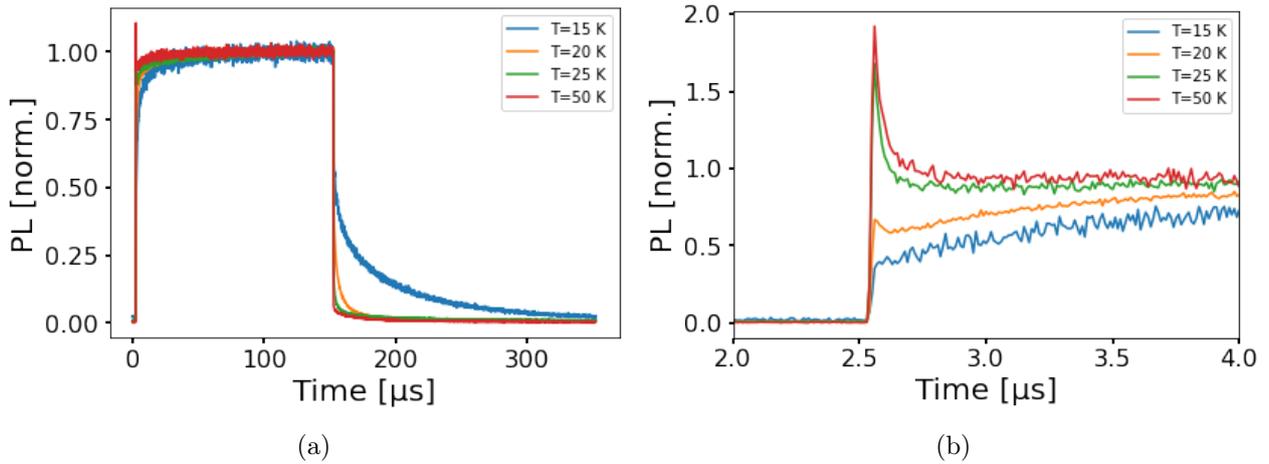


FIGURE 13: PL résolue en temps pour différentes températures de l'échantillon. (a) : Courbe de PL de la séquence totale. (b) : Zoom sur le début du pulse au niveau de l'overshoot.

4.3 Dynamique de l'état métastable

Des mesures de résonance de spin effectuées par Lee et al. [15] ont mis en évidence la présence d'un état triplet de spin noir (non photoluminescent), ce que la présence d'un overshoot lors des mesures de PL résolue en temps confirme également. Cette dernière partie s'intéresse à la mesure du temps de vie de cet état métastable.

Le principe de la mesure est le suivant : on réalise une série de pulses écartés d'un retard τ croissant, et on mesure l'amplitude de l'overshoot en fonction de ce retard. Lorsque τ_d est faible devant τ le temps de vie de l'état métastable, l'amplitude de l'overshoot sera minimale car ce retard n'aura pas laissé le temps à l'état métastable de se dépeupler. Au contraire, pour $\tau_d \gg \tau$ l'amplitude de l'overshoot sera maximale car la population dans l'état métastable est alors nulle. La figure 14a montre la PL obtenue lors de cette séquence, pour une température de 30K et une excitation laser à 115 μW et 1279 nm. La puissance est choisie à 115 μW afin de maximiser l'amplitude de l'overshoot

La figure 14b donne l'amplitude de l'overshoot en fonction du temps d'attente entre le pulse d'initialisation et le pulse de lecture. L'amplitude de l'overshoot est ici évaluée en calculant le rapport entre la moyenne du signal au niveau de l'overshoot et la moyenne prise sur une fenêtre plus large à l'état stationnaire en fin de pulse. On ajuste ensuite la courbe obtenue par un modèle exponentiel de la forme $A + Be^{-t/\tau}$. On obtient alors une valeur pour le temps de vie de l'état métastable :

$$\tau = 10.01 \pm 0.01 \mu s$$

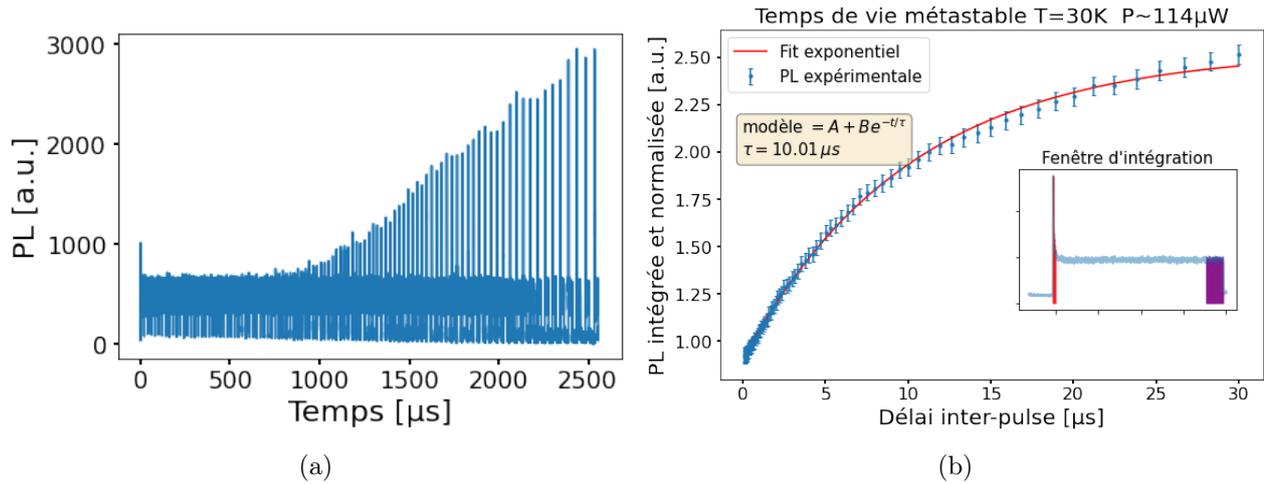


FIGURE 14: **(a)** : Signal de PL collectée lors de la séquence de mesure du temps de vie de l'état métastable. Mesure réalisée avec une puissance laser de $115 \mu\text{W}$ à une température de 30 K. **(b)** : Amplitude intégrée de l'overshoot en fonction du temps de retard et ajustement par un modèle exponentiel.

Conclusion

Au cours de ce stage, j'ai pu découvrir de nombreux aspects divers de la recherche dans le domaine des technologies quantiques. J'ai pu être formé à l'optique expérimentale et notamment à la procédure d'alignement d'un montage, et me familiariser avec la méthode de microscopie confocale et l'utilisation d'un cryostat. J'ai également pu découvrir et étudier de nombreuses propriétés des centres G dans le silicium, défauts ouvrant de nombreuses perspectives très intéressantes dans le cadre des technologies quantiques.

Références

- [1] Loïc RONDIN. “Réalisation d’un magnétomètre à centre coloré NV du diamant”. fr. Thèse de doct. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, nov. 2012. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00824468>.
- [2] Charles H. BENNETT et Gilles BRASSARD. “Quantum cryptography : Public key distribution and coin tossing”. In : *Theoretical Computer Science* 560 (déc. 2014). arXiv : 2003.06557, p. 7-11. ISSN : 03043975. DOI : [10.1016/j.tcs.2014.05.025](https://doi.org/10.1016/j.tcs.2014.05.025). URL : <http://arxiv.org/abs/2003.06557>.
- [3] David DEUTSCH et Roger PENROSE. “Quantum theory, the Church–Turing principle and the universal quantum computer”. In : *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 400.1818 (juil. 1985). Publisher : Royal Society, p. 97-117. DOI : [10.1098/rspa.1985.0070](https://doi.org/10.1098/rspa.1985.0070). URL : <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1985.0070>.
- [4] Peter W. SHOR. “Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer”. In : *SIAM Journal on Computing* 26.5 (oct. 1997). arXiv : quant-ph/9508027, p. 1484-1509. ISSN : 0097-5397, 1095-7111. DOI : [10.1137/S0097539795293172](https://doi.org/10.1137/S0097539795293172). URL : <http://arxiv.org/abs/quant-ph/9508027>.
- [5] Lov K. GROVER. “A fast quantum mechanical algorithm for database search”. In : *arXiv : quant-ph/9605043* (nov. 1996). arXiv : quant-ph/9605043. URL : <http://arxiv.org/abs/quant-ph/9605043>.
- [6] David D. AWSCHALOM et al. “Quantum technologies with optically interfaced solid-state spins”. en. In : *Nature Photonics* 12.9 (sept. 2018). ISSN : 1749-4893. DOI : [10.1038/s41566-018-0232-2](https://doi.org/10.1038/s41566-018-0232-2). URL : <https://www.nature.com/articles/s41566-018-0232-2>.
- [7] M. H. ABOBEIH et al. “One-second coherence for a single electron spin coupled to a multi-qubit nuclear-spin environment”. en. In : *Nature Communications* 9.1 (juin 2018). ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/s41467-018-04916-z](https://doi.org/10.1038/s41467-018-04916-z). URL : <https://www.nature.com/articles/s41467-018-04916-z>.
- [8] Anaïs DRÉAU. “Spins individuels dans le diamant pour l’information quantique”. Issue : 2013DENS0055. Theses. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, déc. 2013. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01156590>.
- [9] A. GRUBER et al. “Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers”. en. In : *Science* 276.5321 (juin 1997). Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Report, p. 2012-2014. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : [10.1126/science.276.5321.2012](https://doi.org/10.1126/science.276.5321.2012). URL : <https://science.sciencemag.org/content/276/5321/2012>.
- [10] N. BAR-GILL et al. “Solid-state electronic spin coherence time approaching one second”. en. In : *Nature Communications* 4.1 (avr. 2013). ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/ncomms2771](https://doi.org/10.1038/ncomms2771). URL : <https://www.nature.com/articles/ncomms2771>.
- [11] B. HENSEN et al. “Loophole-free Bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres”. en. In : *Nature* 526.7575 (oct. 2015). ISSN : 1476-4687. DOI : [10.1038/nature15759](https://doi.org/10.1038/nature15759). URL : <https://www.nature.com/articles/nature15759>.
- [12] Alrik DURAND et al. “Broad Diversity of Near-Infrared Single-Photon Emitters in Silicon”. In : *Physical Review Letters* 126.7 (fév. 2021). Publisher : American Physical Society, p. 083602. DOI : [10.1103/PhysRevLett.126.083602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.083602). URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03162094>.
- [13] W. REDJEM et al. “Single artificial atoms in silicon emitting at telecom wavelengths”. In : *Nature Electronics* 3.12 (déc. 2020). Publisher : Springer Nature, p. 738-743. DOI : [10.1038/s41928-020-00499-0](https://doi.org/10.1038/s41928-020-00499-0). URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03036607>.

- [14] H. WANG et al. “Carbon related defects in irradiated silicon revisited”. en. In : *Scientific Reports* 4.1 (mai 2014). Bandiera_abtest : a Cc_license_type : cc_y Cg_type : Nature Research Journals Number : 1 Primary_atype : Research Publisher : Nature Publishing Group Subject_term : Materials science;Physics Subject_term_id : materials-science;physics, p. 4909. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/srep04909](https://doi.org/10.1038/srep04909). URL : <https://www.nature.com/articles/srep04909>.
- [15] K. M. LEE et al. “Optical Detection of Magnetic Resonance for a Deep-Level Defect in Silicon”. In : *Physical Review Letters* 48.1 (jan. 1982). Publisher : American Physical Society, p. 37-40. DOI : [10.1103/PhysRevLett.48.37](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.37). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.37>.