

Emission de photons uniques de nanocristaux de pérovskite individuels

Samuel Peyrière, Unai Trujols González

Mai 2023

1 Sources de photons uniques et nanocristaux de pérovskite

Les émetteurs de photons uniques jouent un rôle majeur dans les technologies quantiques (information quantique, cryptographie quantique...) ainsi que dans l'optique quantique ou la métrologie. Plusieurs approches pour obtenir de tels émetteurs ont été étudiées [1]: atomes sur réseau, défauts cristallins, nanotubes de carbone, boîtes quantiques... Depuis presque une décennie, les nanocristaux de pérovskite sont de nouveaux candidats très prometteurs.

Pour qu'une source de photons uniques soit performante, elle doit être brillante et pure. Une source brillante est une source qui émet un grand nombre de photons uniques par seconde. Une source pure a une probabilité d'émission de plusieurs photons simultanés très faible. De plus, la plupart des applications des photons uniques nécessitent que les photons émis soient indiscernables, ce qui constitue un autre défi majeur. Le couplage de sources de photons uniques à des dispositifs optoélectroniques ou à des cavités est un autre but recherché.

Les atomes froids représentent une excellente source de photons uniques indiscernables et sur demande mais leur utilisation (à froid, dans de très grands montages) n'est ni pratique ni envisageable pour des applications industrielles. Les chercheurs se tournent vers des émetteurs solides qui combinerait les performances optiques des atomes avec la maniabilité et la portabilité des systèmes de matière condensée. Le défi est de recréer un système à deux niveaux comme dans un atome dans un solide.

Les nanocristaux de pérovskite suscitent un grand intérêt depuis leur première synthèse en 2015 [2]. Nous avons étudié des nanocristaux de CsPbBr_3 qui cristallisent dans une structure orthorhombique. Leur synthèse chimique est aujourd'hui bien maîtrisée. Plusieurs méthodes sont couramment utilisées et ne font appel qu'à des procédés simples et peu coûteux. On peut adapter facilement la forme et la taille des nanocristaux souhaités. On peut même traiter les nanocristaux après leur synthèse pour ajuster leurs propriétés optiques (longueur d'onde d'émission,...) et thermodynamiques (stabilité,...). De plus, grâce à leur structure cristalline et aux énergies de liaison mises en jeu, les propriétés électroniques des nanocristaux présentent une très haute tolérance aux défauts structuraux. Cependant, des traitements en surface sont souvent utilisés pour stabiliser les nanocristaux.

En plus de leur synthèse aisée et de leur grande tolérance aux défauts, un grand avantage des nanocristaux de pérovskite est leur fort taux d'émission, notamment à basse température. La largeur de raie d'émission est très faible, surtout à basse température où le couplage exciton/phonon devient moins intense. Deux défauts importants de ces émetteurs sont la photodégradation des sources lorsqu'on les éclaire avec un laser et le phénomène de "blinking": les émetteurs deviennent intermittents et cessent d'émettre des photons pendant certains intervalles de temps.

Dans l'équipe de Nano-optique du LPENS, des études sur ces émetteurs dans différentes conditions sont réalisées. Notre projet s'intéresse à l'émission de photons uniques par des nanocristaux de pérovskite à température ambiante. Plus précisément, les objectifs de ce projet sont:

1. la préparation rapide en salle blanche d'échantillons à étudier;
2. la mise en place et l'alignement d'un montage de microscopie confocale permettant de détecter la luminescence de nano-émetteurs individuels excités par un laser;
3. la cartographie spatiale de la photoluminescence des nanocristaux déposés afin de localiser les nanoémetteurs individuels à la surface de l'échantillon;
4. la mesure de la statistique d'émission d'un nanocristal unique à l'aide d'un interféromètre Hanbury Brown et Twiss (HBT).

2 Imagerie confocale et détection de photons uniques

Afin de caractériser les propriétés optiques des nanocristaux de pérovskite, nous avons utilisé un montage de microscopie confocale couplé à un détecteur de photons uniques.

2.1 L'imagerie confocale

L'imagerie confocale permet d'observer les échantillons photoluminescents en focalisant une lumière laser excitatrice sur la zone à observer. La lumière excitatrice (ici le laser bleu) parcourt le même trajet optique que la lumière émise, réfléchi ou diffusée par l'échantillon. Avec cette méthode, seule la zone d'intérêt est illuminée, sur une surface correspondant à la tache de focalisation du laser sur l'échantillon. Cela assure une bonne résolution spatiale des nanocristaux photoluminescents, fortement contrastés avec le substrat, et préserve les émetteurs hors-champ, qui peuvent être sensibles à la lumière.

Afin de séparer les faisceaux d'excitation et d'émission (qui doivent nécessairement être de couleurs différentes dans cette méthode), les montages confocaux utilisent un miroir dichroïque qui sépare les longueurs d'ondes différentes. Ici, le miroir dichroïque est transparent au laser bleu (d'excitation) mais reflète la lumière verte (émise par les nanocristaux de pérovskite) (encadré jaune fig. 2).

2.2 Interféromètre de Hanbury Brown Twiss

2.2.1 L'interféromètre HBT et les mesures de corrélation

Le nom Hanbury Brown Twiss regroupe des effets de corrélation et d'anti-corrélation d'intensités reçues par deux détecteurs. Le montage utilisé ici (encadré rouge fig. 2) est un interféromètre HBT qui mesure la statistique d'émission des nanocristaux de pérovskite. Il est composé de deux photodiodes à avalanche (APD) placés de part et d'autre d'une lame 50:50, qui sépare le faisceau étudié.

Nous combinons les signaux des APD en suivant l'équation:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle N_1(t)N_2(t+\tau) \rangle}{\langle N_1(t) \rangle \langle N_2(t) \rangle} \quad (1)$$

avec $N_1(t)$ et $N_2(t)$ les distributions temporelles des photons mesurés par chaque APD.

La fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(\tau)$ quantifie la probabilité que deux photons émis soient séparés d'un temps τ .

Nous nous intéressons en particulier à la valeur de $g^{(2)}(\tau = 0)$. Si la source de photons uniques est idéale, la présence d'un photon ne doit jamais s'accompagner d'un second photon au même instant si bien que $g^{(2)}(\tau = 0) = 0$. En pratique, le critère $g^{(2)}(0) < 0,5$ est avancé pour définir une source réelle de photons uniques.

2.2.2 Les APD

Les photodiodes à avalanche exploitent l'effet photoélectrique pour convertir la lumière en électricité, puis l'effet d'avalanche caractéristique des diodes en polarisation inversée pour amplifier ce courant.

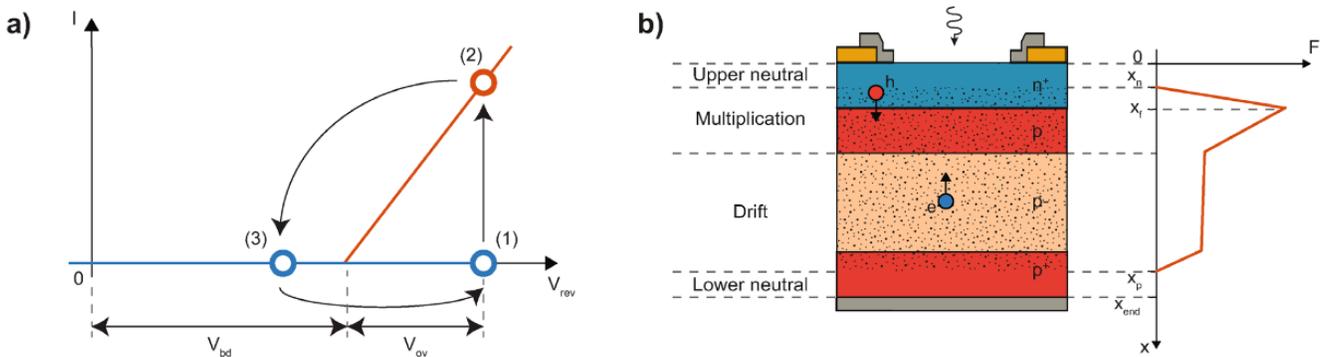


Figure 1: Fonctionnement d'un APD. a) Caractéristique I-V d'un APD, avec V_{rev} la tension aux bornes, V_{bd} la tension de clacage et V_{ov} le survoltage. Les couleurs différentes appuient la bistabilité du détecteur. b) Structure d'un APD, avec le champ électrique F à droite. Schéma issu de [4]

La caractéristique I-V d'un APD est tracée en fig. 1. Lorsque la tension d'inversion V_{rev} est appliquée (1), avec $V_{rev} = V_{bd} + V_{ov}$ (V_{bd} la tension de claquage, V_{ov} le survoltage), aucun porteur de charge n'est présent dans la zone de déplétion et donc aucun courant ne circule. Sous ces conditions, l'absorption d'un unique photon peut donner lieu à un courant macroscopique. En effet, le photon incident est absorbé la surface semi-conductrice et crée une paire électron-trou. La tension V_{rev} (une centaine de volts), supérieure à la tension de claquage V_{bd} , accélère l'électron, qui va acquérir une énergie cinétique suffisante pour arracher des électrons liés et former d'autres paires électron-trou. Le courant augmente ainsi par effet d'avalanche (2). Lors de l'avalanche, le photodétecteur est aveugle: l'absorption d'un autre photon ne change pas significativement le courant qui traverse la jonction (3). Un circuit d'extinction active est nécessaire pour rétablir la tension $V_{bd} + V_{ov}$ (1) et préparer l'APD à détecter un autre photon.

3 Méthodes et montage

Dans la suite, nous allons décrire en détail les manipulations effectuées au cours de ces quatre jours.

3.1 Préparation des échantillons

En salle de chimie, une solution mère contenant des nanocristaux de CsPbBr_3 est disponible et conservée à froid. Cette solution est très concentrée mais on ne connaît pas la concentration exacte. Elle apparaît jaune-vert à la lumière ambiante car l'absorption se fait surtout dans le bleu.

Puisque nous souhaitons observer des nanocristaux individuels, il faut diluer cette solution afin que ces derniers puissent être séparés de plusieurs micromètres lorsqu'ils seront déposés sur un substrat.

Nous diluons la solution mère d'un facteur x2500 dans une solution de polystyrène dissous dans du toluène. Le polystyrène forme une matrice capable de stabiliser la surface des nanocristaux.

Nous allons en salle blanche pour déposer une goutte de solution de pérovskites diluée sur un substrat carré (5mm de côté environ) de silice préalablement lavé à l'acétone et à l'isopropanol. La goutte s'étale sur le substrat par spin-coating. Nous réalisons ce processus sur trois substrats.

Les étapes de préparation nous ont été données par nos encadrants. Ces conditions de taux de dilution se sont avérés très efficaces pour les études précédentes menées dans l'équipe à partir de la même solution mère.

Ensuite, nous collons un échantillon sur un porte-échantillon placé dans une enceinte à vide. Cette enceinte est cubique et possède une ouverture en verre à l'avant. L'échantillon tient sur le porte échantillon grâce à une laque d'argent (colle qui a la propriété d'être un bon conducteur thermique, propriété utile pour l'étude de la photoluminescence à basse température). A l'aide d'une pompe à vide, nous faisons le vide dans l'enceinte qui atteint une pression de l'ordre de 10^{-6}mbar .

3.2 Le système optique

3.2.1 Description

Le système optique a pour objectif d'exciter les nanocristaux de pérovskite à l'aide d'une lumière laser bleue ($\lambda \simeq 410 \text{nm}$) puis récupérer la photoluminescence des nanocristaux de pérovskite ($\lambda \simeq 520 \text{nm}$). Un montage de microscopie confocale nous est proposé et certains éléments du montage sont déjà placés. Le montage que nous avons utilisé est le suivant:

Le laser utilisé est une diode laser dont le profil spatial n'a pas une forme circulaire, il est plutôt elliptique. Il émet un faisceau collimaté. Après avoir rencontré deux miroirs plans qui élèvent et redirigent le faisceau, celui-ci traverse un miroir dichroïque. Le faisceau arrive à 45° sur la face traitée par la couche antireflets de sorte à traverser la lame mince.

Un élément clef du système optique est le miroir motorisé suivant. Il est en réalité composé de deux miroirs plans dont l'orientation de chacun peut être ajustée en appliquant une tension sur un élément qui réoriente sur les miroirs. La suite du système optique est composée d'un montage $4f$: le miroir motorisé est placé au point focal objet d'une première lentille mince (de distance focale $f' = 20 \text{cm}$). A une distance $2f'$ se trouve une seconde lentille de même focale. Au point focal image de la seconde lentille se trouve un objectif de microscope (schéma pas à l'échelle). L'intérêt d'un tel montage est que l'image géométrique du miroir motorisé par ce système se trouve à l'emplacement de l'objectif de microscope. De plus, le grossissement angulaire d'un tel système est de 1 en valeur absolue. Ainsi, lorsqu'on modifie l'orientation du miroir motorisé, tout se passe comme si on modifiait l'orientation du faisceau lumineux au niveau de l'entrée de l'objectif de microscope. Cela entraîne un déplacement du spot focalisé dans le plan de l'échantillon. Puisque le faisceau est collimaté au niveau du miroir motorisé, il reste collimaté au niveau de l'entrée de l'objectif de microscope mais on peut très facilement ajuster l'angle entre le faisceau et l'axe optique.

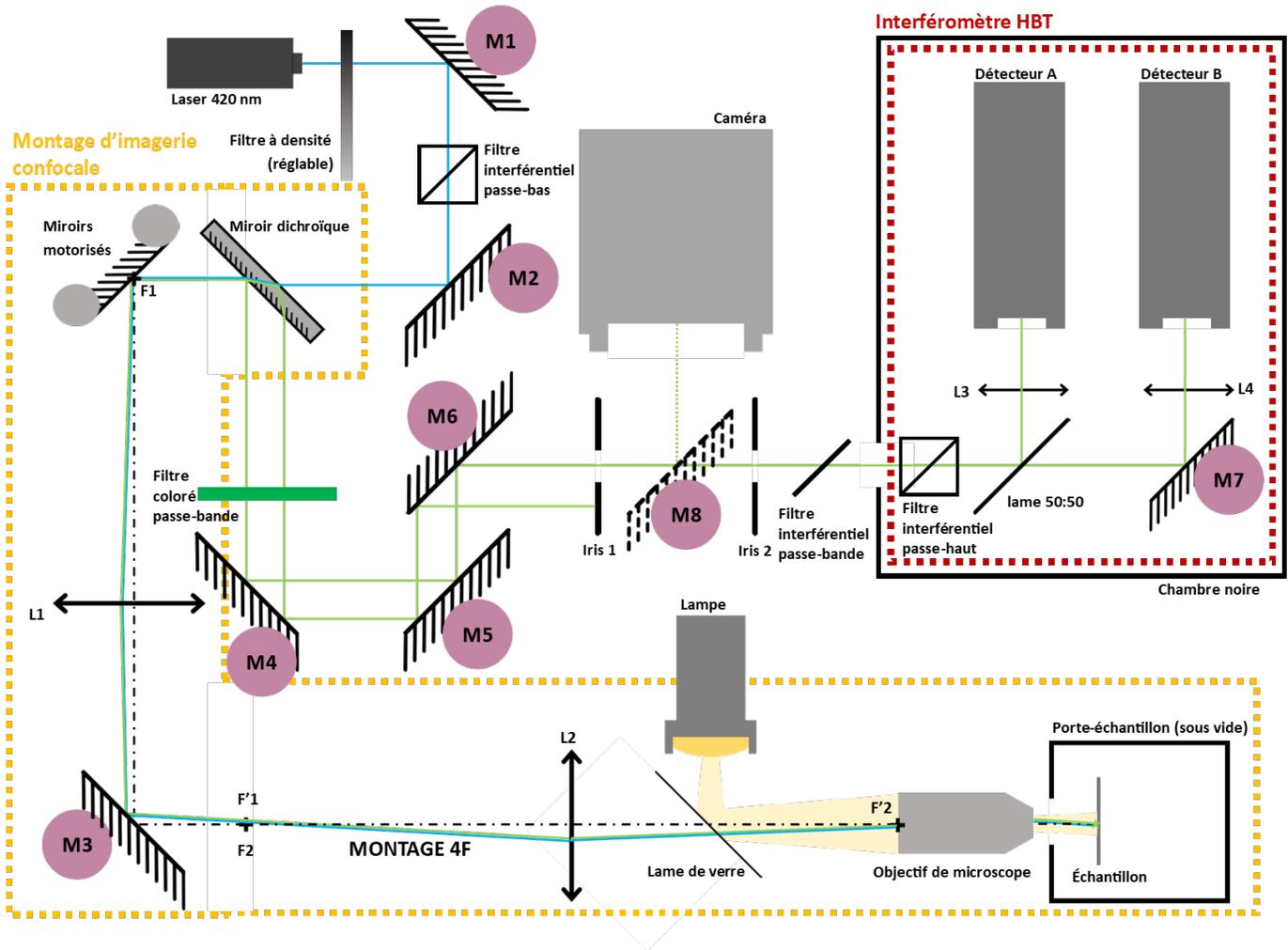


Figure 2: Montage optique

L'objectif de microscope agit comme une lentille mince convergente de courte focale équivalente mais la distance entre l'objectif et le plan de focalisation est différente de la focale équivalente. Le laser est focalisé sur l'échantillon. Il crée une tache qui a un rayon de l'ordre de la limite optique de diffraction, c'est-à-dire de l'ordre de la longueur d'onde optique ($\approx 0,5\mu m$).

La photoémission de l'échantillon est récupérée à travers le même montage optique. La source se trouve au point focal objet de l'objectif de microscope. La lumière émise est ensuite collimatée et traverse le système afocal composé des deux lentilles puis se réfléchit sur le miroir motorisé. Ensuite, cette lumière rencontre le traitement dichroïque du miroir : la lumière verte est en théorie la seule réfléchi. Ainsi, on récupère uniquement la lumière émise par les nanocristaux de l'échantillon.

Le faisceau est orienté vers un interféromètre HBT déjà installé et auquel nous n'avons pas touché. Les deux diaphragmes préalablement disposés sur la table nous permettent de nous assurer que lorsque le faisceau lumineux traverse les deux diaphragmes, il est bien aligné avec l'interféromètre monté.

3.2.2 Alignement

Lorsque nous sommes arrivés devant le montage, tous les composants étaient montés sur des pieds à l'exception des filtres interférentiels. De plus, des filtres à densité neutre étaient placés derrière M8. Nous les avons retiré au cours de l'expérience car le premier filtre avant M1 était suffisant. Les miroirs plans, le miroir dichroïque et les lentilles n'étaient pas alignés sur l'axe optique et étaient mal orientés. Nous avons modifié leur orientation et hauteur pour assurer l'alignement du système.

Pour nous assurer que le système était bien aligné, nous avons vérifié que lorsque le miroir motorisé était à mi-course:

- le faisceau laser passait au centre des miroirs et des lentilles;
- le faisceau issu de la deuxième lentille était bien collimaté (en vérifiant qu’il ne s’élargissait pas lorsqu’il parcourait une grande distance);
- le faisceau laser rentrait correctement dans l’objectif de microscope.

Mais la meilleure vérification était fournie par une observation à l’aide d’une caméra.

3.2.3 Vérification de l’alignement à la caméra

Le miroir plan M8 est placé entre les deux diaphragmes. On peut aisément le faire basculer entre deux positions: une position verticale qui permet d’envoyer la lumière récupérée sur une caméra; une position horizontale qui équivaut à l’absence de miroir.

La caméra permet une observation de la lumière à l’infini. Si le montage est correctement aligné, on devrait voir la tache du laser focalisé sur l’échantillon.

Le porte-échantillon est mobile et peut se déplacer de manière fine selon les trois directions de l’espace. Pour focaliser le laser sur l’échantillon, on recule beaucoup l’échantillon. On l’avance peu à peu puis on observe sur la caméra la réflexion du laser sur la première face de la vitre, puis sur la seconde face de la vitre, puis on repère l’échantillon. En modifiant finement la distance objectif/échantillon, on observe que la tache devient plus ou moins focalisée. De plus, on observe aussi que la tache n’est pas exactement circulaire, ce qui traduit un défaut de perpendicularité entre l’axe optique et le plan de l’échantillon. Ainsi, on modifie l’orientation de l’échantillon vis-à-vis de l’axe optique de sorte à obtenir une tache circulaire puis focalisée.

Le système optique est aligné mais il est loin d’être utilisable. En effet, le laser a une puissance de l’ordre de $100\mu W$ ce qui correspond à l’émission de 2×10^{14} photons par seconde alors que les nanocristaux de pérovskite émettent au mieux de l’ordre de 10^6 photons par seconde. Ainsi, même si la puissance laser est très atténuée par le miroir dichroïque et la faible réflexion sur l’échantillon, on obtient encore une lumière largement composée de réflexions du laser plutôt que de photons émis par les nanocristaux de pérovskite. Il faut donc diminuer la puissance du laser et réaliser des filtrages des faisceaux lumineux pour obtenir un signal exploitable.

3.2.4 Utilisation de diaphragmes, filtres colorés et atténuateurs

Comme mentionné précédemment, la forme du faisceau laser n’est pas circulaire et le faisceau est large. Nous avons placé un diaphragme circulaire dont le diamètre a été réglé à environ $1mm$ pour obtenir un faisceau circulaire.

De plus, il est important de diminuer la puissance du laser car il représente un bruit lorsque nous observons la photoémission des nanocristaux. Cependant, il ne faut pas trop la diminuer car le laser excite les nanocristaux de pérovskite qui émettent ensuite. En outre, d’autres sources de bruit optique existent comme la lumière parasite dans la salle. L’intérêt des filtres optiques est d’améliorer le rapport signal sur bruit lors des mesures ultérieures.

Au fur et à mesure de nos observations et nos mesures, nous avons changé la disposition des filtres le long du montage pour optimiser le rapport signal sur bruit et obtenir des cartographies plus nettes. Nous ne présentons que la disposition finale qui est la plus optimisée que nous avons obtenu.

Pour diminuer la puissance du laser, nous avons placé un filtre atténuateur juste à la sortie du laser que l’on pouvait régler très facilement pour modifier son opacité. Ce filtre nous permet d’atteindre des puissances laser dans la gamme de $100nW$ à $100\mu W$ sans problème, ce qui est satisfaisant étant donné que nous travaillons sur une gamme de $1 - 10\mu W$.

Afin d’éliminer d’éventuelles impuretés à haute longueur d’onde du laser, nous avons placé un filtre passe bas (ie qui transmet les basses longueurs d’onde) qui laisse passer le laser bleu mais coupe les longueurs d’onde au delà d’environ $450nm$.

Après le miroir dichroïque, sur le chemin de récupération des photons d’intérêt, nous avons placé deux filtres passe-bande dont la bande passante est centrée autour de la longueur d’onde d’émission des nanocristaux de pérovskite.

Finalement, pour nous affranchir le plus possible de la lumière laser résiduelle, nous avons placé un filtre passe-haut dans la boîte contenant les détecteurs APD qui transmet la lumière verte mais atténue la lumière laser.

Nous avons placé des cartons noirs à certains endroits pour éviter que la lumière laser diffusée par les filtres ou les lentilles atteigne les détecteurs. Nous avons recouvert la table d’optique à l’aide d’une couverture opaque pour limiter au maximum le bruit lié à la lumière résiduelle de la pièce.

Expérimentalement, nous avons constaté que le filtre qui avait un plus grand effet était le filtre passe-bande coloré placé entre le miroir dichroïque et M4. Après l’avoir incorporé dans le montage, nous avons constaté que le nombre de photons reçus par seconde par les détecteurs diminuait lorsqu’on visait un émetteur coloré mais diminuait d’un facteur

plus important lorsque le laser était focalisé sur le fond de l'échantillon. Il nous a permis à un moment donné d'obtenir un rapport signal sur bruit de 10 (défini comme le nombre de coups par seconde(cps) reçu par les détecteurs lorsqu'on vise un émetteur sur le nombre de cps lorsqu'on vise le fond du substrat).

3.2.5 Utilisation de la caméra

La caméra nous permettait de vérifier l'alignement du système et d'observer l'échantillon. Pendant les phases d'alignement, nous avons placé une lampe blanche qui éclairait l'échantillon par réflexion sur une lame mince de verre transparent.

Lorsque l'alignement était correctement réalisé et que les paramètres de la caméra nous semblaient satisfaisants (gain, temps d'exposition,...), nous pouvions observer simultanément le spot laser sur l'échantillon ainsi que le substrat. Ceci nous permettait d'affiner la position de l'échantillon dans le plan perpendiculaire à l'axe optique de sorte à focaliser le laser autour de zones différentes sur l'échantillon.

Sur le substrat étaient gravés de manière périodique des chiffres et des croix qui nous permettaient de nous repérer sur l'échantillon. Ces chiffres et ces croix étaient très visibles à la caméra.

C'est à l'aide de ces repères que nous avons pu déterminer l'échelle spatiale sur les cartographies spatiales. En effet, lorsque nous modifions l'orientation du miroir motorisé, la tache du laser sur l'échantillon se déplaçait. Or, nous ne pouvions contrôler que la tension appliquée à l'élément qui déplaçait le miroir.

En admettant que l'angle dont tourne le miroir lorsqu'on applique une tension V est la même pour les deux miroirs (horizontal et vertical), nous avons focalisé le laser sur une croix de l'échantillon en ajustant la tension imposée. Nous avons ensuite visé une croix adjacente et repéré le décalage total en tension appliquée. Connaissant la distance réelle qui sépare deux croix sur un échantillon ($100\mu m$), nous avons déduit que le lien entre tension appliquée et distance sur l'échantillon était de:

$$c = 174,4 \pm 0,5\mu m/V$$

Nous disposions aussi des données du constructeur du miroir qui relient la tension appliquée à l'angle dont tournait le miroir. Il s'agissait du même coefficient pour les deux miroirs. En tenant compte du grandissement du système optique et des lois de l'optique géométrique, le calcul théorique permet de calculer le coefficient c qui vaut $c_{th} = 175\mu m$. C'est celui que nous avons utilisé pour représenter les cartes spatiales de luminosité.

3.3 Observation de l'échantillon et cartographies spatiales de la photoluminescence des nanocristaux

Une fois le système optique en place et aligné, nous avons procédé à l'obtention de cartographies spatiales de la photoluminescence des nanocristaux.

Pour cela, l'interféromètre HBT n'est pas utile: la seule mesure pertinente est celle du nombre total de photons qui parviennent aux détecteurs par unité de temps. Dans toutes les cartographies suivantes, nous représentons le nombre de photons reçus par seconde par les deux détecteurs (coups par seconde, noté cps) en fonction d'une échelle spatiale. Afin de réaliser une mesure, nous focalisons le laser sur un point de l'échantillon bien choisi et explorons son environnement en balayant la zone à l'aide du déplacement du miroir motorisé.

L'objectif d'un tel balayage est de repérer des nanocristaux, de les distinguer du fond dans l'optique de les étudier plus précisément. Ainsi, une cartographie s'avérait utile lorsqu'on remarquait un fort contraste entre une petite zone de l'échantillon et le fond. On interprète une très forte variation de cps par la présence d'un émetteur unique ou d'un amas d'émetteurs.

Les paramètres d'acquisition que nous pouvions régler étaient:

1. la plage de tension appliquée au miroir, donc la surface totale balayée sur l'échantillon;
2. la résolution spatiale de l'acquisition (nombre de mesures prises sur une surface donnée);
3. la durée d'acquisition t_{aq} de chaque mesure.

Pour la quasi-totalité des mesures, nous avons pris $20 \times 20 = 400$ points de mesure en imposant $t_{aq} = 500 ms$.

Nos premières cartographies n'ont pas mis en évidence la présence d'émetteurs mais elles se sont avérées rassurantes. Voici la première:

Nous comprenons que l'alignement est bien effectué et que le laser se focalise bien sur le plan de l'échantillon car nous retrouvons très nettement les nombres gravés sur le substrat. Le matériau utilisé pour écrire les nombres doit être moins réfléchissant que le substrat. Par contre, nous avons un très mauvais contraste sur le fond (hors marquage de

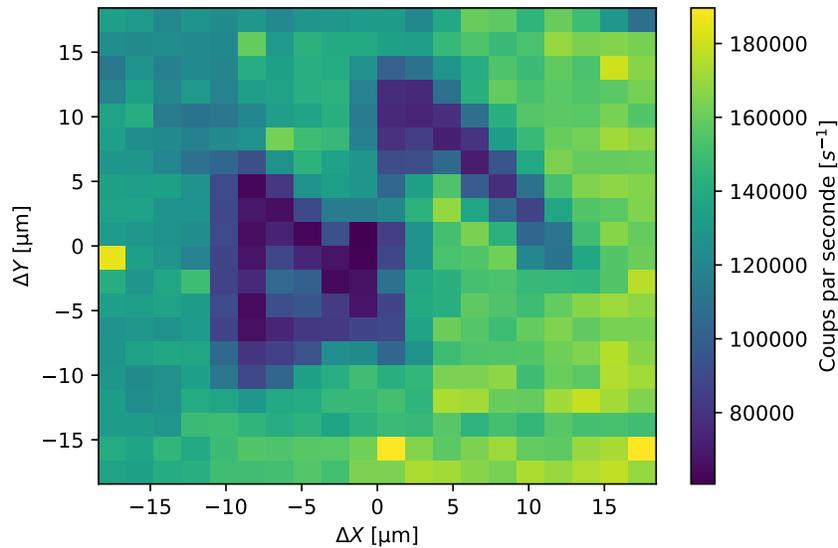


Figure 3: Premier scan: la surface est tapissée de nombres. Ici, on observe le nombre "41".

chiffres) et le nombre de cps est très élevé: la réflexion du laser sur le substrat parvient jusqu'aux détecteurs avec une intensité plus élevée que celle qu'on cherche à observer en provenance des pérovskites. C'est suite à de telles observations que nous avons été amenés à ajouter des filtres ou diminuer la puissance du laser incident. Tout ceci nous a permis d'améliorer le contraste et d'obtenir des cartographies de meilleure qualité. Une limitation essentielle avec laquelle nous devons composer est la taille finie du miroir M3. Lorsque nous cherchions à explorer une grande zone de l'échantillon, le faisceau laser réfléchi par le miroir motorisé sortait du miroir M3. Ainsi, en poussant au maximum la zone totale d'observation, nous obtenions des cartographies comme:

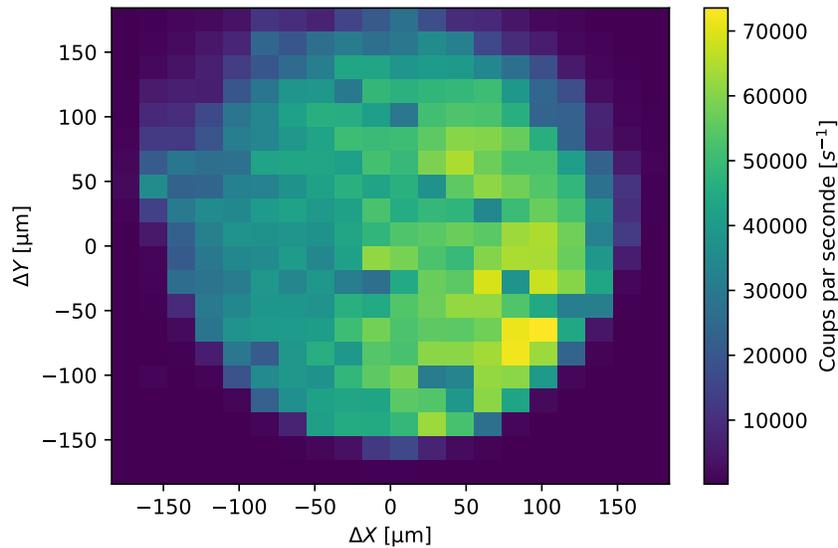


Figure 4: Limite de la zone de l'échantillon explorable sans le déplacer

La zone d'observation était donc limitée à 200 x 200 μm . Pour y remédier, nous avons été amenés à translater le porte-échantillon dans le plan orthogonal à l'axe optique à plusieurs reprises.

Un exemple de cartographies exploitables est le suivant. Sur la figure 5, nous avons balayé une grande zone de l'échantillon. Nous avons repéré un point lumineux qui se distinguait très clairement du fond. Dans un cas comme celui-ci, nous balayions une petite zone autour de ce point pour obtenir une image comme sur la figure 6 d'un émetteur

bien résolu.

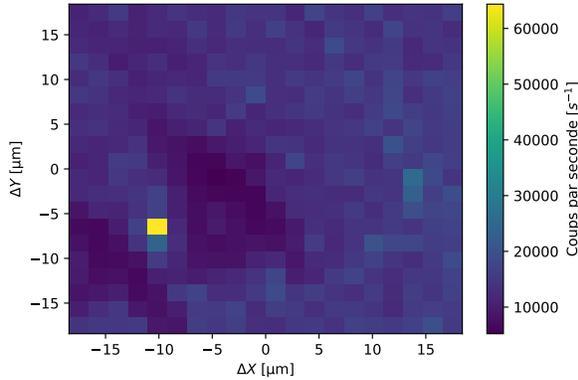


Figure 5: Scan large

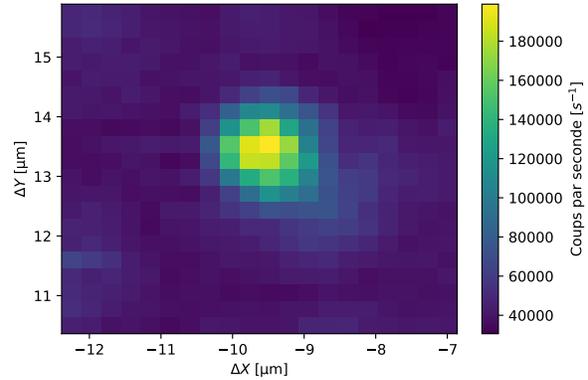


Figure 6: Scan résolu d'un autre émetteur

Une interprétation plus poussée de ces cartographies est effectuée dans la partie 4.1.

3.4 Mesures de coïncidences

L'objectif de l'interféromètre est d'obtenir des mesures de corrélations de photons, donc d'observer un creux autour de $\tau = 0$ de la fonction de corrélation du second ordre $g^{(2)}(\tau)$ de l'interféromètre HBT.

Les détecteurs APD pouvaient être branchés à un système électronique qui effectuait l'analyse des coïncidences. Nous avons ajouté des inverseurs et des atténuateurs à l'entrée du système électronique afin de limiter les impulsions électroniques d'incidence à la plage 0 - 1 V (plage d'entrée de l'instrument de détection de coïncidences). Sans ces filtres électroniques, le signal de corrélation était perturbé par une trame sinusoïdale. (visible sur la fig. 7).

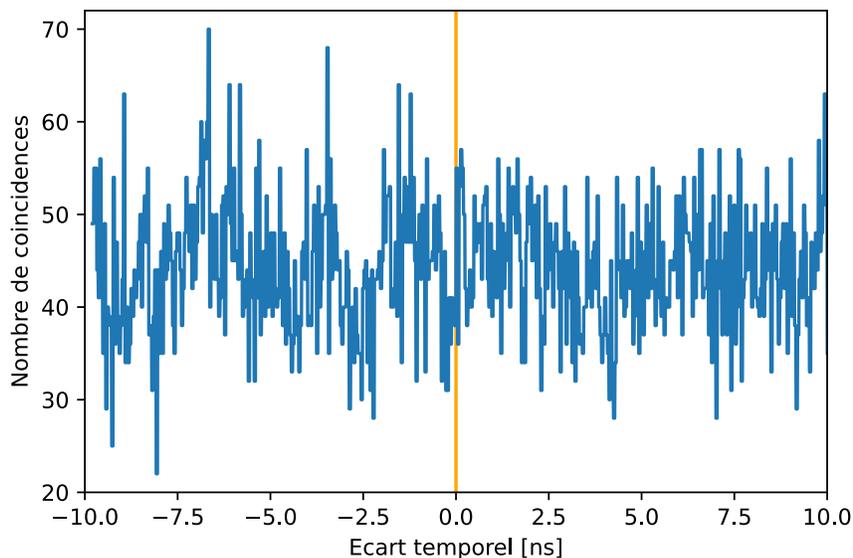


Figure 7: Mesure d'autocorrélation sur $\Delta t = 2$ min avant d'ajouter les inverseurs. La perturbation sinusoïdale est visible. Résolution temporelle: 32 ps

Nous avons aussi ajouté une longueur (environ 1m) de câble à l'une des entrées en décalant dans le temps le signal électrique provenant d'un des détecteurs. Nous avons alors calibré l'échelle temporelle pour tenir compte de la longueur du câble ajouté en branchant les deux entrées au même détecteur, avec un connecteur en T. Nous n'avons pas pris en compte la différence de temps de propagation d'un photon entre la lame 50:50 et les détecteurs, de l'ordre de 0.3 ns.

Lors d'une mesure de coïncidences, le système électronique nous permettait de visualiser le nombre de coïncidences de photons en fonction du délai qui séparait l'arrivée des deux photons sur les deux détecteurs. Les paramètres réglables

étaient la résolution temporelle (de 4 à 32 ps) ainsi que la durée de l’acquisition (variable: entre quelques minutes et quelques heures). La fonction tracée est à une normalisation près la fonction de corrélation $g^{(2)}(\tau)$ (fig. 7).

En théorie, la lame semi-réfléchissante répartit équitablement les photons dans les deux bras de l’interféromètre. Très souvent, le nombre de cps reçu par chaque détecteur de l’interféromètre était sensiblement différent (souvent un facteur x2 entre les deux). Ceci indiquait un défaut d’alignement du système. Avant les mesures, nos encadrants ont retouché à l’alignement du système dans la chambre noire. Même avec cette correction, il était difficile de s’affranchir de cet écart.

4 Résultats

4.1 Cartographies spatiales de photoluminescence

Nous avons effectué de nombreuses cartographies spatiales de photoluminescence au cours de notre projet. Ayant discuté dans la partie 3.3 leur intérêt et le processus d’acquisition, nous nous proposons ici de commenter les informations les plus pertinentes qu’elles nous ont révélées.

Lorsqu’un scan nous révélait la présence d’un émetteur ou d’un amas d’émetteurs, nous l’observions plus précisément et nous avons pu obtenir des cartographies comme celle de la figure 8.

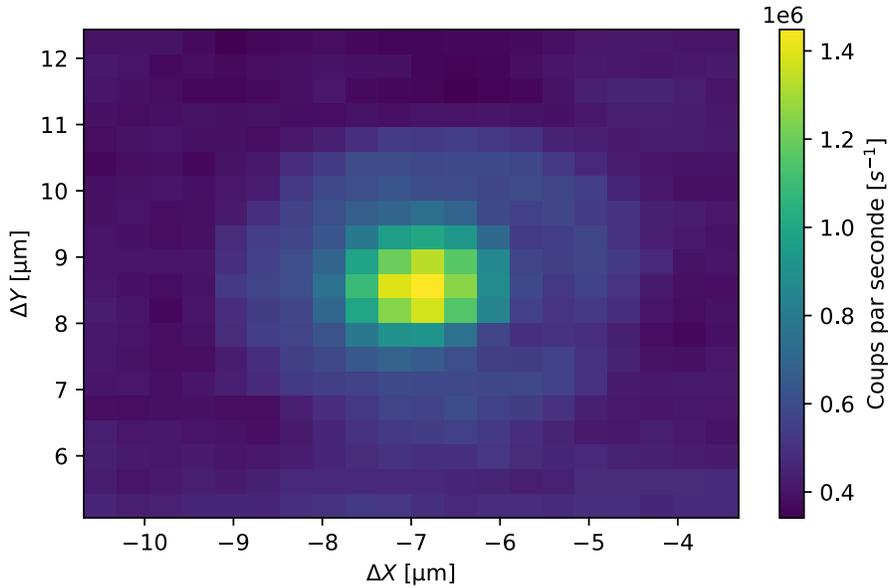


Figure 8: Photoluminescence de nanocristaux de pérovskite

Même si le signal sur bruit n’est pas idéal, nous pouvons observer ici un point central beaucoup plus lumineux que le fond. Nous constatons que ce point est entouré d’un cercle lumineux, lui-même entouré d’un anneau moins lumineux. Nous pouvons le comprendre car lorsque le laser est focalisé sur un point voisin de l’émetteur, il produit une tache de diffraction (tache d’Airy, dont la taille typique est le micromètre, très grande devant la taille de l’émetteur de l’ordre de la dizaine de nanomètres) sur l’échantillon. Ainsi, l’émetteur est légèrement éclairé et on récupère la photoémission du nanocristal. Sur toutes les cartographies, on retrouve ce diamètre caractéristique de la tache centrale (de l’ordre d’un micromètre).

Cependant, il est possible que plusieurs nanocristaux soient restés regroupés lors de la déposition sur l’échantillon et que nous n’ayons pas affaire à un émetteur de photons uniques (la photoluminescence des nanocristaux de pérovskite a d’autres applications que les sources de photons uniques). Les nanocristaux de pérovskite sont photosensibles et peuvent être dégradés si un laser trop intense les éclaire. Lorsqu’un amas de nanocristaux est éclairé ainsi, on peut observer une décroissance exponentielle de la photoémission. Nous avons pu observer ce phénomène, connu sous le nom de "bleaching". Lorsque le laser est allumé, les nano-émetteurs ont une certaine probabilité d’être irréversiblement dégradés et cessent d’émettre de la lumière. De manière analogue aux désintégrations nucléaires, les nano-émetteurs ont un temps de vie typique τ_{vie} . Par conséquent, si on excite une zone contenant initialement N_0 émetteurs, le nombre d’émetteurs conservés à un temps t est $N(t) = N_0 e^{-t/\tau_{vie}}$. Puisque le nombre de cps est proportionnel au nombre

d'émetteurs éclairés (on suppose que les émetteurs sont indépendants les uns des autres et on ne modifie aucun réglage pendant l'observation du phénomène), on comprend l'allure observée sur la figure 9: $cps(t) = cps(t = 0)e^{-t/\tau_{vie}}$.

Les détecteurs d'arrivée de photons permettaient de suivre en temps réel le nombre de cps, et nous avons obtenu des acquisitions comme celle de la figure 9. A et B désignent les deux détecteurs de l'interféromètre. Dès qu'on éclaire un amas d'émetteurs, le nombre de cps augmente brutalement. Pour nous assurer qu'il s'agissait bien du phénomène de bleaching, nous avons éteint le laser pendant un moment. Plus aucune luminescence n'était détectée, ce qui indique bien que l'allumage du laser est responsable du signal. Puisque une réflexion de laser sur un substrat n'a pas de raison de varier au cours du temps (si on ne modifie aucun réglage) et puisque le nombre de photons détectés est bien supérieur à celui du fond, il s'agit très clairement de la photoémission des nanocristaux.

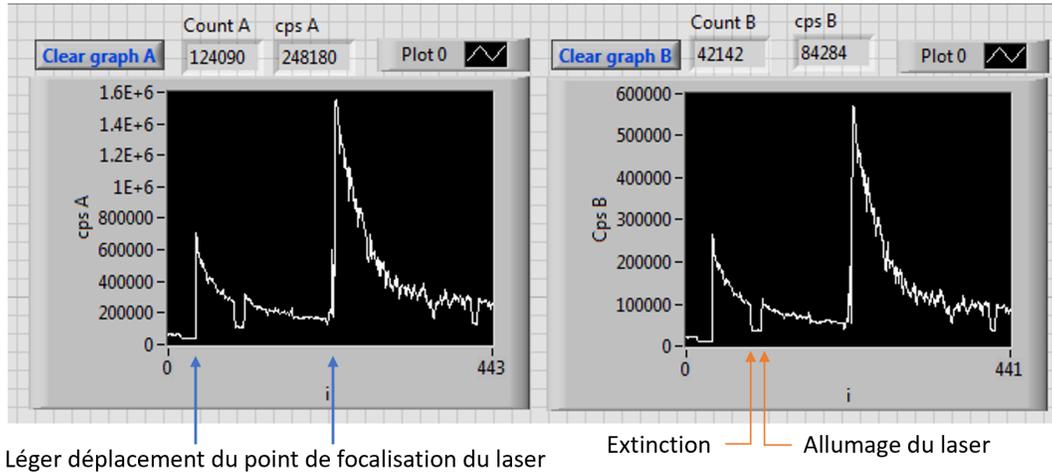


Figure 9: Photodégradation d'un amas d'émetteurs au cours du temps

L'axe horizontal correspond au nombre de mesures effectuées depuis le début d'une acquisition. Sachant que chaque mesure s'étale sur $500ms$, on calcule le temps de chute sur les deux branches de la figure précédente. On en déduit:

$$\tau_{vie} \simeq 27s$$

Nous avons observé un autre phénomène qui peut être interprété comme du "blinking". Une propriété assez remarquable des nanomémetteurs uniques est que leur photoluminescence peut varier considérablement au cours du temps, aussi bien en augmentant qu'en diminuant. Les émetteurs peuvent avoir des phases "on" pendant lesquelles la photoluminescence est notable et des phases "off" au cours desquelles le nanocristal n'émet pas ou très peu de photons malgré être éclairé par le laser. Ceci s'avère problématique lorsqu'on envisage d'utiliser ces nanocristaux comme source de photons mais nous permet dans notre expérience de distinguer les émetteurs uniques de amas.

La figure 10 fait penser à ce phénomène. Pour cette acquisition, la durée de chaque acquisition (chacun des 400 points) était de $500ms$. Le scan se déroule de la manière suivante: le laser procède au balayage horizontal d'une ligne (ΔX varie alors que ΔY reste constant) puis ΔY est légèrement incrémenté et un nouveau balayage horizontal débute. La résolution spatiale est très bonne, on n'observe qu'une surface totale de $4\mu m^2$. Ainsi, à cause de la diffraction du faisceau, la mesure de deux points voisins sur la figure correspond presque aux mêmes conditions expérimentales. Ainsi, deux pixels adjacents horizontalement sur la figure correspondent à la mesure d'une zone presque identique excitée presque de la même manière.

Contrairement aux figures 6 ou 8, on ne peut pas identifier un point lumineux comme étant le centre de l'émetteur (ou de l'amas): on n'obtient pas une symétrie circulaire. Ainsi, la photoémission de l'élément observé semble varier avec le temps. Alors qu'en passant d'un point à un point adjacent on s'attendrait à une variation monotone de la photoémission, on observe des augmentations ou diminutions du nombre de coups par seconde sans structure particulière.

Ceci est particulièrement visible sur une ligne horizontale à $\Delta Y = -3,8\mu m$. Le nombre de cps est élevé (vert), puis faible sur un seul pixel (bleu), puis à nouveau vert. Les mêmes observations peuvent être faites sur les lignes $\Delta Y = -3,35\mu m$ et $\Delta Y = -3,25\mu m$.

Nous avons aussi observé la variation temporelle irrégulière de l'émission d'un site sur une acquisition comme celle de la figure 9 alors que le laser était focalisé sur le même point de l'échantillon. Cependant, il est difficile d'affirmer que nous avons observé ce phénomène. Il s'agit peut-être d'un bruit aléatoire, d'un mauvais alignement de certaines optiques temporairement ou autre. Dans la littérature, les preuves de cet effet sont plus convaincantes : les phases "on"

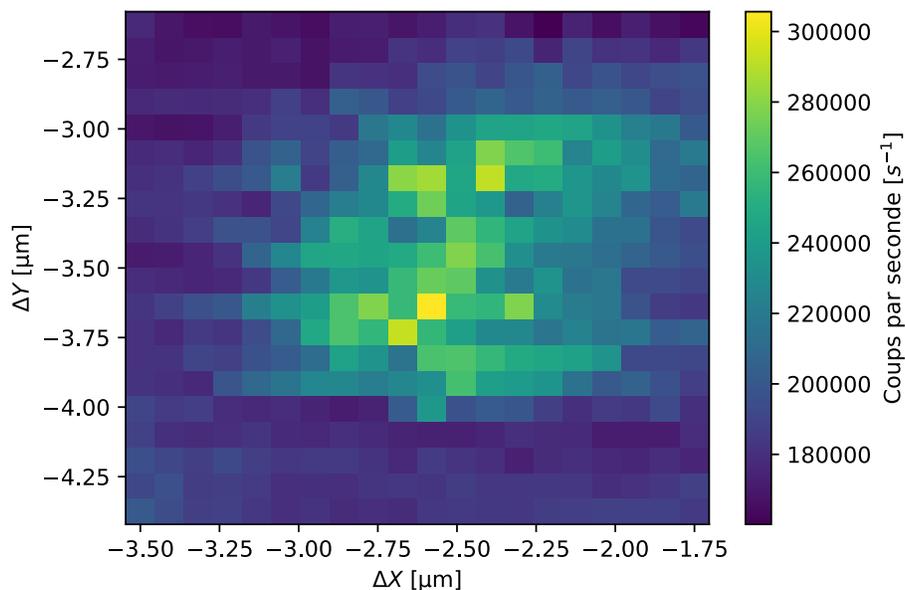


Figure 10: Mise en évidence d'un effet d'émetteur unique - le 'blinking'

et "off" sont bien visibles, alors que dans notre expérience nous ne pouvons qu'émettre l'hypothèse que ce phénomène de "blinking" est à l'origine des observations de la figure 10.

4.2 Corrélations de photons

Pour s'assurer que nous observions des émetteurs de photons uniques, il fallait observer un creux autour de $\tau = 0$ de la fonction de corrélation du second ordre $g^{(2)}(\tau)$ de l'interféromètre. C'est le phénomène de dégroupement de photons ("antibunching" en anglais). Lorsqu'une cartographie spatiale nous fournissait la position d'un potentiel émetteur unique et que le rapport signal sur bruit nous semblait correct, nous orientions le laser dessus puis procédions à une mesure de $g^{(2)}(\tau)$. Néanmoins, aucune des mesures n'a été concluante.

Suite au calibrage de l'axe temporel, nous nous attendions à observer un creux autour de $\tau = 0ns$ dont la largeur serait de l'ordre de la nanoseconde ou de dix nanosecondes. Malgré un temps d'intégration très long, le creux n'est pas apparu sur l'histogramme des coïncidences (fig. 11): nous ne nous sommes pas focalisés sur un émetteur unique.

Une grande partie de notre projet expérimental a consisté en modifier légèrement le système et les paramètres d'acquisition pour essayer d'obtenir une bonne mesure. Pour cela, nous avons essayé de diminuer le bruit comme décrit dans la partie 3.2.4. Nous avons diminué la puissance du laser pour limiter la photo-dégradation. Nous avons remarqué deux problèmes dans nos mesures:

1. Si la durée d'acquisition était faible (et lorsque la résolution temporelle était fine), le bruit poissonnien de l'acquisition ne nous permettait pas d'observer clairement un creux étant donné que chaque nombre de coïncidences était de l'ordre de 10-50 (Cf Fig 7)
2. Si la durée d'acquisition était longue (une heure, plusieurs heures), nous avons remarqué que les émetteurs et leur environnement était dégradé à cause du laser. Les figures 12 et 13 sont des cartographies de la même zone d'un échantillon avant et après l'acquisition d'une mesure de coïncidences de durée 1h. On constate que l'émetteur central sur lequel nous avons réalisé l'acquisition a été complètement dégradé. Ainsi, à partir d'un certain temps que nous ignorons, le signal d'intérêt s'est perdu pour ne donner que du bruit. Cependant, ce n'était pas le cas pour toutes les mesures longues. Parfois, après une mesure d'une heure, le nombre de cps enregistré était sensiblement le même qu'avant le début de l'acquisition.

Des membres de l'équipe de Nano-optique ont étudié les échantillons que nous avons préparé avec d'autres outils plus performants et ont remarqué que contrairement aux autres échantillons qu'ils avaient l'habitude de caractériser, ceux-ci présentaient certaines caractéristiques inattendues. Une émission parasite sur l'ensemble de l'échantillon a été observée, qui pourrait être le résultat d'une concentration de nanocristaux trop élevée ou d'un problème survenu lors

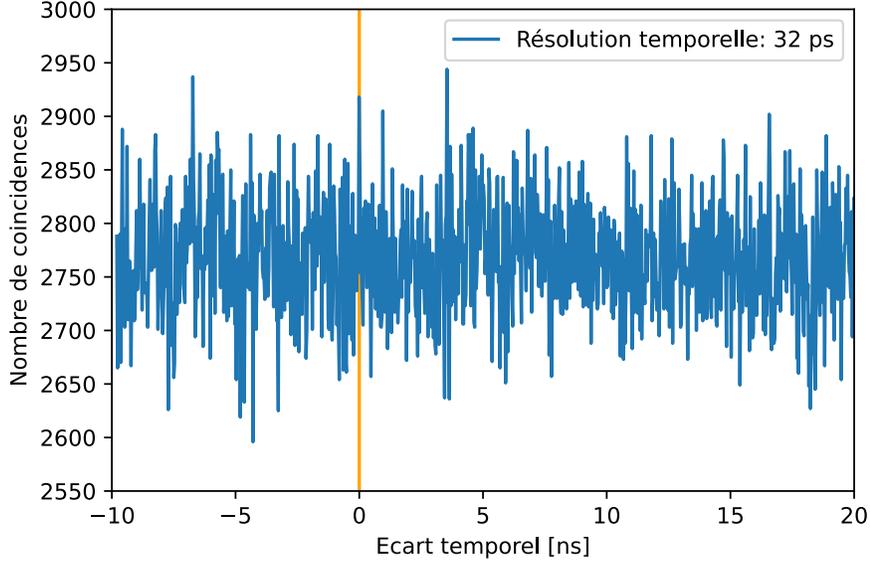


Figure 11: Mesure d'autocorrélation sur $\Delta t \simeq 3h$. Le creux autour de $\tau = 0$ n'apparaît pas: il ne s'agit pas d'un émetteur unique.

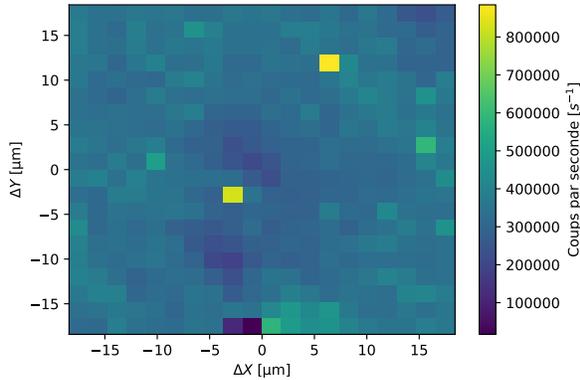


Figure 12: Avant la mesure de $g^{(2)}(\tau)$

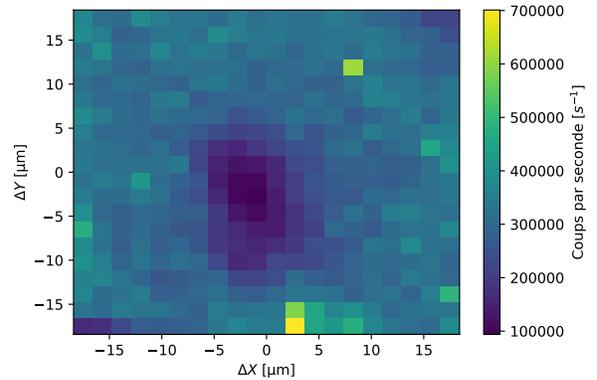


Figure 13: Après 1h de mesure de $g^{(2)}(\tau)$

du dépôt des nanocristaux sur le substrat. Il est possible que la synthèse n'ait pas été correctement réalisée ou qu'un effet dont nous n'avons pas tenu compte vienne perturber nos mesures de coïncidences.

Conclusion

Pendant cette semaine expérimentale, nous avons participé à certaines étapes d'une expérience qui visait à observer la photoluminescence de nanocristaux de pérovskite individuels puis mesurer la pureté de ces sources de photons uniques. Même si nous avons réussi à obtenir des cartographies spatiales de photoluminescence de nanocristaux, les mesures de corrélation de photons ont échoué. Pour pousser plus loin cette expérience, il aurait été intéressant d'utiliser un laser à impulsions qui diminue la photo-dégradation des émetteurs et réduit le bruit sur les mesures de coïncidences, d'utiliser un monochromateur efficace à l'entrée de l'interféromètre pour sélectionner exclusivement les photons issus des nanocristaux et pourquoi pas d'étudier les nanocristaux à des températures cryogéniques (la pureté des sources de photons uniques est meilleure à basse température, ici 5K suffit).

Nous remercions chaleureusement nos encadrants Yannick Chassagneux et Carole Diederichs qui nous ont aidés et guidés tout au long du projet et grâce à qui nous avons beaucoup appris.

Références

- [1] Aharonovich, I., Englund, D. & Toth, M. Solid-state single-photon emitters. *Nature Photon* **10**, 631–641 (2016).
- [2] Akkerman, Q.A., Rainò, G., Kovalenko, M.V. et al. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals. *Nature Mater* **17**, 394–405 (2018).
- [3] Alibart, O., D’Auria, V., Sauder, G., Labonte, L. & Tanzilli, S. Comprendre. Le comptage de photons corrélés en temps. *Photoniques* **91**, 38-42 (2018)
- [4] Ceccarelli, F., Acconcia, G., Gulinatti, A., Ghioni, M., Rech, I. and Osellame, R. Recent Advances and Future Perspectives of Single-Photon Avalanche Diodes for Quantum Photonics Applications. *Adv. Quantum Technol.*, 4: 2000102. (2021)