



HAL
open science

Propriétés optiques et magnétiques de cristaux dopés par des terres rares paramagnétiques pour les technologies quantiques

Sacha Welinski

► **To cite this version:**

Sacha Welinski. Propriétés optiques et magnétiques de cristaux dopés par des terres rares paramagnétiques pour les technologies quantiques. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLEC001 . tel-02384178

HAL Id: tel-02384178

<https://theses.hal.science/tel-02384178>

Submitted on 28 Nov 2019

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Etude optique et magnétique de cristaux dopés par des terres rares paramagnétiques pour les technologies quantiques

Paramagnetic-rare-earth-doped single crystals for quantum information processing

Soutenue par

Sacha WELINSKI

Le 6 décembre 2018

Ecole doctorale n° 397

Physique et Chimie des Matériaux

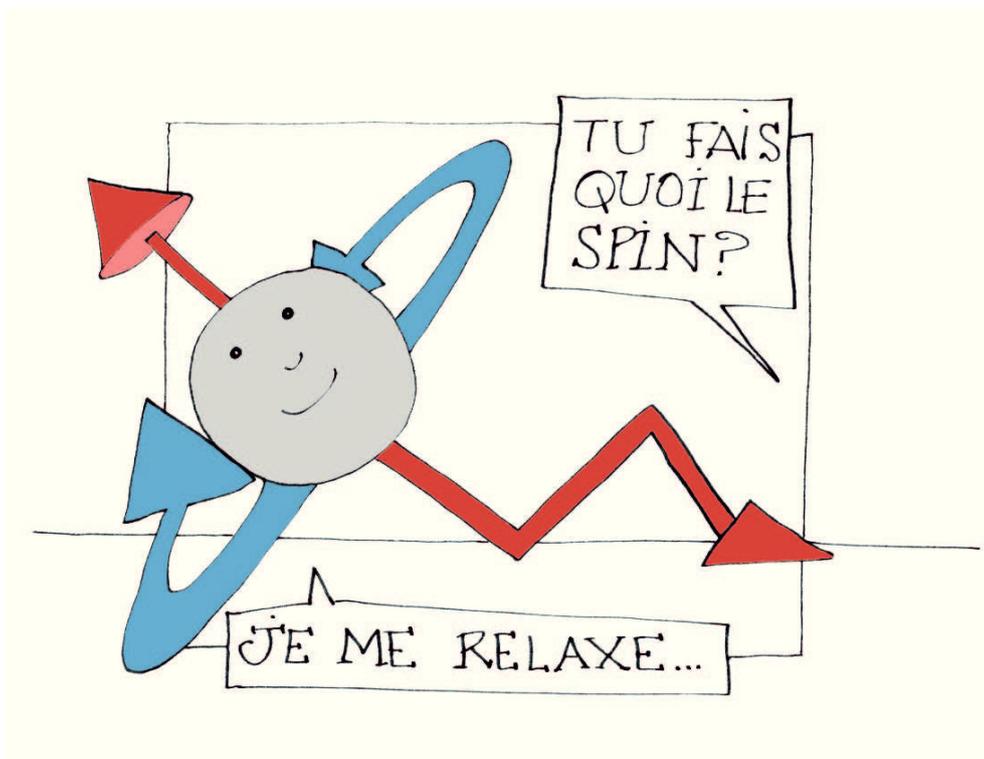
Spécialité

Physico-chimie

Composition du jury :

Julien LAURAT Professeur Laboratoire Kastler Brossel, Université PSL, Sorbonne Université	<i>Président</i>
Patrice BERTET Chargé de Recherche SPEC / CEA Saclay	<i>Rapporteur</i>
Sébastien TANZILLI Directeur de Recherche CNRS, INPHYNI, Université Côte d'Azur	<i>Rapporteur</i>
Eleni DIAMANTI Chargée de Recherche CNRS, LIP6, Sorbonne Université	<i>Examinatrice</i>
Mikael AFZELIUS Maître de Conférences Groupe de Physique Appliquée, Université de Genève	<i>Examineur</i>
Philippe GOLDNER Directeur de Recherche Chimie ParisTech, Université PSL, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris	<i>Directeur de thèse</i>

À mes sœurs, Alma et Louise.



La relaxation de spin.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon jury de thèse : Patrice Bertet, Sébastien Tanzilli, Julien Laurat, Eleni Diamanti, Mikael Afzelius et Philippe Goldner qui ont accepté d'examiner ce travail.

Un très grand merci à toi, Philippe. Merci tout d'abord de m'avoir accueilli dans ton groupe de recherche à l'occasion d'un stage de M2 que j'ai poursuivi en thèse. Durant ces 3 (presque 4 en fait...) dernières années, j'ai énormément appris grâce à toi. J'aimerais te remercier pour ton soutien, ta patience, tes bons conseils ainsi que toutes les discussions et les bons moments qu'on a passé ensemble. Tu as été un super encadrant. Merci également de m'avoir fait prendre part à de nombreuses collaborations scientifiques internationales, c'était des super expériences.

Qui aurait cru que la petite équipe que j'ai intégré en 2015 aurait compté aujourd'hui 11 personnes! Ce succès n'est pas là par hasard. Une bonne ambiance d'équipe, des sujets de recherche passionnants, un grand nombre de collaborations internationales et une grande expertise au niveau de la recherche. Je souhaite à l'équipe *Crystals and Quantum State Dynamics* de continuer à surfer sur le succès!

Je voudrais dire un grand merci à Alban. Tu m'as beaucoup apporté pendant ces dernières années, que ce soit au niveau scientifique, mais également au niveau humain, de par ton humour et tes bons conseils. Ta grande culture scientifique m'a souvent impressionnée, c'est une chance d'avoir pu travailler à tes côtés!

Merci à Jean-François. Tu es probablement une des personnes avec lesquelles j'ai le plus interagi au labo. Toujours là pour donner un coup de main, de l'électronique jusqu'à la musique, tu sais tout réparer.

Merci Simon pour ta gentillesse et pour ton aide quand je suis arrivé au labo. Avec ton grand retour au labo tu nous a apporté énormément de bonne humeur.

Merci à Diana pour ton aide, ta sympathie. Pardon pour les chorizos dans la paella, mais c'est quand même meilleur avec.

I would like to thank Nathalie and John, two former post-docs in the team I had the opportunity to work with. I have learned a lot thanks to you.

I would also like to thank all the researchers I had the opportunity to work with :

- Mikael Afzelius, Alexey Tiranov, and Emmanuel Zambrini Cruzeiro from the University of Geneva.
- Charles Thiel, Rufus Cone, and Philip J. T. Woodburn from Montana State University.
- John J. L. Morton, Hee-Jin Lim and Gavin Dold from University College London
- Marko Lovrić
- Thierry Chanelière and Anne Louchet Chauvet from Laboratoire Aimé Cotton

It was a great to meet you all.

Merci au *Crystal Band*, Jean-François (guitare/chant), Philippe (basse), Diana (piano), Alina (chant) et Gilles (guitare électrique: flûte), Nao (violon), Mauro (guitare), pour ces très bon moments passés ensemble et ces multiples concerts. Bientôt le stade de France!

Merci à Victor, une belle amitié est née au labo. Ça va me manquer de ne plus aller avec toi chez la Vielle, chez Lulu (l'homme le plus agréable du monde) ou bien 1000 bonjours. On a bien rigolé que ce soit au labo ou bien en dehors, parfois autour d'un verre de Suze.

Merci Alexandre et Marion, mes compagnons thésards de l'équipe. Merci pour ces visites insolites de l'ENS. Merci à Gautier, cher co-thésard.

Merci au reste de l'équipe CQSD actuelle, notamment Alex et Mauro.

Merci aux collègues du labo, notamment Nadia et Laurent pour la RPE, Patrick pour l'informatique et surtout les bonnes histoires, Matinou pour la gestion administrative du groupe.

Merci à Gwaw pour ces petites discussions de musique.

Merci à l'Association des Thésards de Chimie Paris, c'était bien sympa ces petites soirées entre doctorants.

Merci les anciens thésards : Jin-Lei, Federico, Julia, Suchinda et surtout Karmel.

Merci les PCéens, la deuxième famille! Un grand merci particulier à Baptou, Romain, Dounia, Coco, Sam et Emeric. Merci à mon groupe *Funk130* : Antho, Vincent, Olivier et Tony.

Merci à Nicolas Bergeal de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer un monitorat à l'ESPCI pendant 3 ans. C'était une super expérience.

Merci Numa, Logan, Quentin et Sébastien, mes amis de longue date. Merci pour votre soutien. Au bout d'un moment, on arrête de compter les années parce que ça nous rajeunit

pas !

Merci Juliette, tu m'as toujours donné de la force et du courage, surtout aux moments où j'en avais le plus besoin.

Merci la famille, et surtout ma tante Patricia, ma grand mère Nicole, ainsi que ma tante Nadine, Nelly et mes cousins Jonathan et Myriam.

J'aimerais partager une pensée pour mon grand oncle Jacques (Kiki), décédé récemment, avec qui j'aurais aimé pouvoir discuter encore une fois.

J'aurais également aimé partager ma passion pour les sciences avec Louis Girard, grand ami de notre famille, décédé il y a quelques années. Loulou était un grand curieux et d'une gentillesse incomparable.

Merci mes sœurs, Alma et Louise. Vous êtes incroyables. Merci à Basilou qui m'a émerveillé à la fin de la thèse.

Maman, tout cela est grâce à toi avant tout. Des mercis ne suffisent pas à décrire à quel point tu m'as aidé.

Merci Papa. Au fond c'est toi qui m'a donné le goût à la science dès le plus jeune âge. Tu m'as toujours soutenu. *Comme deux potes.*

Constantes physiques utilisées

Données en SI¹ :

- Constante de Planck : $h = 6.626070040 \times 10^{-34} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}$
- Constante de Planck réduite : $\hbar = h/2\pi$
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 299792458 \text{ m.s}^{-1}$
- Perméabilité magnétique dans le vide : $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$
- Perméabilité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8.854187817 \times 10^{-12} \text{ A}^2.\text{s}^4.\text{kg}^{-1}.\text{m}^{-3}$
- Charge élémentaire : $e = 1.602176620 \times 10^{-19} \text{ A.s}$
- Constante de Boltzmann : $k_B = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- Magnéton de Bohr : $\mu_B = 9.274009994 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$
- Magnéton nucléaire : $\mu_N = 5.050783699 \times 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6.02214857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1. d'après : Physical Measurement Laboratory of NIST, USA

Table des matières

Introduction générale	1
I Les terres rares	13
I.1 Introduction	13
I.2 Chimie des terres rares	14
I.3 Niveaux d'énergies $4f$, Hamiltoniens	14
I.4 Hamiltonien de spin	19
I.4.1 Interaction Zeeman, facteur g	20
I.4.2 Interaction hyperfine	20
I.4.3 Autres termes	21
I.5 Largeurs des raies	21
I.5.1 Largeur homogène et temps de cohérence	21
I.5.2 Élargissement homogène	22
I.5.3 Largeur inhomogène	22
I.6 Interactions spin-phonons	23
I.6.1 Absorption et émission d'un phonon : le processus direct	24
I.6.2 Processus à deux phonons résonants : le processus Orbach	26
I.6.3 Processus à deux phonons non-résonants : le processus Raman	27
I.6.4 Modélisation des processus spin-phonons pour les ions Kramers	28
I.7 Interactions spin-spin	29
I.8 Transitions d'horloges : ZEFOZ	31
II Dispositifs expérimentaux et matériaux	33
II.1 Spectroscopie optique haute résolution	33
II.1.1 Caractéristiques du laser	33
II.1.2 Cryogénie	34
II.1.3 Génération et contrôle des impulsions optiques	34
II.1.4 Contrôle de la fréquence et des scans du lasers	36
II.1.5 Détection	36
II.1.6 Creusement de trous spectraux	36
II.1.7 Echos de photons	38
II.2 Spectroscopie RPE	39
II.2.1 Introduction	39
II.2.2 RPE continue	40
II.2.3 RPE pulsée	42

II.3	Résonance magnétique détectée optiquement	47
II.4	Matériau	49
II.4.1	Y_2SiO_5	49
II.4.2	L'ion Yb^{3+}	51
III	Propriétés spectroscopiques optiques et magnétiques de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5	53
III.1	Introduction	53
III.2	Conditions expérimentales	54
III.2.1	Échantillons utilisés	54
III.2.2	Spectroscopie optique	54
III.2.3	Spectroscopie RPE	55
III.3	Spectroscopie optique	55
III.3.1	Absorption, émission, temps de vie	55
III.3.2	Spectroscopie haute résolution	59
III.3.3	Comparaison aux autres terres rares	62
III.4	Spectroscopie magnétique	63
III.4.1	Spectre RPE	64
III.4.2	Détermination des tenseurs g	64
III.4.3	Isotopes à spin $I > 0$	67
III.5	Détermination optique des tenseurs g de l'état excité optique $^2F_{5/2}$	70
III.6	Raffinement des tenseurs hyperfins A de $^{171}Yb^{3+}$	73
III.7	À la recherche de transitions d'horloges	77
III.7.1	Structure hyperfine de $^{171}Yb^{3+}$ et $^{173}Yb^{3+}$	77
III.7.2	Algorithme de recherche	80
III.7.3	Résultats pour $^{171}Yb^{3+}$	80
III.8	Conclusions	82
III.9	Points-clefs	84
IV	Étude de la dynamique des spins électroniques de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5	85
IV.1	Introduction	85
IV.2	Partie expérimentale	86
IV.3	Étude préliminaire	86
IV.4	Relaxations spin-réseau	89
IV.5	Temps de cohérence électronique et diffusion spectrale	92
IV.6	Étude de la diffusion spectrale instantanée	96
IV.7	Découplage dynamique	98
IV.8	Temps de cohérence nucléaire, ENDOR	99
IV.9	Conclusions	102
IV.10	Points-clefs	104
V	Contrôle de la cohérence des ions $^{171}Yb^{3+}$ à champ magnétique nul	105
V.1	Introduction	105
V.2	Partie expérimentale	107
V.3	Spectroscopie haute résolution de $^{171}Yb^{3+}:YSO$ à champ magnétique nul.	108
V.4	Augmentation simultanée de la cohérence...	111
V.4.1	Structure hyperfine à champ nul, ZEFOZ	111

V.4.2	Expérience	113
V.4.3	Discussion	115
V.5	Contrôle de la cohérence optique hors équilibre	116
V.5.1	Introduction	116
V.5.2	Description du phénomène	117
V.5.3	Explication du phénomène	122
V.5.4	Contrôle de la cohérence optique	131
V.6	Conclusions	140
V.7	Perspectives	141
V.8	Points-clefs	141
VI	Vers un contrôle des interactions spin-spin	143
VI.1	Introduction	143
VI.2	Intérêt de l'état excité optique	144
VI.2.1	Introduction	145
VI.2.2	Conditions expérimentales	145
VI.2.3	Détection Raman hétérodyne	148
VI.2.4	Étude de la cohérence et de la diffusion spectrale dans l'état excité optique	149
VI.2.5	Discussion	156
VI.2.6	Conclusions	157
VI.3	Effet du désordre dans $\text{Er}^{3+}, \text{Sc}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$	157
VI.3.1	Conditions expérimentales	160
VI.3.2	Élargissement inhomogène des raies RPE	160
VI.3.3	Élargissement inhomogène des raies optiques	163
VI.3.4	Impact sur la cohérence optique	165
VI.3.5	Conclusions	167
VI.4	Conclusions du chapitre et résumé	168
VI.5	Points clefs	169
	Conclusion générale	171
A	Complément : Spectroscopie optique haute résolution et magnétique de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5	177
A.1	Définition des Hamiltoniens	177
A.2	Détermination par RPE des tenseurs \mathbf{g} de ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$	177
A.3	Détermination optique des tenseurs \mathbf{g} de ${}^2\text{F}_{5/2}(0)$	178
A.4	Structure hyperfine de ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$	178
A.5	Structure hyperfine de ${}^{173}\text{Yb}^{3+}$ dans ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$	178
A.6	Raffinement de la structure hyperfine de ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$	179
A.7	Structure hyperfine de ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans ${}^2\text{F}_{5/2}(0)$	179
B	Complément 2 : Spectroscopie optique haute résolution et magnétique de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5	183
B.1	À la recherche des transitions d'horloges	183

C	Dynamique des spins électroniques dans $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$	185
C.1	Relaxations spin-réseau	185
C.2	Estimation du temps de cohérence de spin électronique limité par la diffusion spectrale	185
C.3	Échos 3-pulses	187
C.4	Étude de la diffusion spectrale instantanée	189
D	Complément : Contrôle de la cohérence des ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$...	191
D.1	Détermination des taux de branchement optiques pour le site 2	191
D.2	Diagonalisation de l'Hamiltonien de spin à champ nul	193
D.3	Complément : contrôle de la cohérence...	193
D.3.1	Pulse d'excitation court	193
D.3.2	Pulse optique long	195
D.4	Simulation numérique	195
D.5	Initialisation du système	199
E	Complément : Intérêt de l'état excité optique	201
E.1	Mesure de RHS au-delà de 1 GHz	201
E.2	Population dans l'état excité	202
E.3	Relaxation des spins dans l'état excité en fonction de la température	202
E.4	Diffusion spectrale instantanée	203
F	Effet du désordre sur les largeurs des raies dans $\text{Er}^{3+},\text{Sc}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$	205
F.1	Analyse de la dépendance angulaire des largeurs de raies RPE dans $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ et $\text{Er}^{3+},\text{Sc}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$	205
F.2	Étude de la diffusion spectrale pour $B > 200$ mT	207

Introduction générale

La physique quantique possède des propriétés étonnantes et fortement contre-intuitives. C'est une science dont il est difficile de visualiser les concepts, car elle est basée sur la théorie et les mathématiques. Ainsi, il est peu aisé d'expliquer des phénomènes tels que la superposition d'états quantiques ou bien l'intrication sans aborder aucune notion mathématique. La physique quantique est donc difficile à vulgariser. Cependant, une fois cet effort réalisé, on comprend beaucoup mieux l'intérêt d'étudier cette nouvelle physique, probabiliste que tout oppose à la physique classique, déterministe.

Les technologies quantiques utilisent les principes fondamentaux de la physique quantique afin d'apporter des solutions à certains problèmes actuels, limités par la physique classique. Elles pourraient notamment permettre de sécuriser des réseaux de communications en utilisant la cryptographie quantique [1], ou bien d'effectuer des calculs ou des simulations qu'aujourd'hui aucun supercalculateur n'est capable de réaliser [2, 3]. Du fait de ces applications, les technologies quantiques sont aujourd'hui devenues un domaine de recherche très intense partout dans le monde. Aujourd'hui, la physique quantique n'est plus une science, mais des sciences. En effet, un éventail de domaines scientifiques basés sur celle-ci s'est développé ces dernières décennies allant des plus théoriques, voire métaphysiques à la physique expérimentale, empirique. Des investigations sont particulièrement nécessaires dans le domaine des matériaux, car le développement des technologies quantiques nécessite des systèmes capables de créer, manipuler et véhiculer l'information quantique tout en la protégeant de toute dégradation.

C'est dans ce contexte que se situe ce travail de doctorat, qui porte sur l'étude de matériaux prometteurs en tant qu'interfaces quantiques intégrables et flexibles : *les cristaux dopés terres rares*.

Les technologies quantiques

Cette partie est une introduction. Pour plus de détails, se référer à [4, 5].

Qubits et superpositions d'états quantiques

De la même façon qu'un ordinateur réalise des opérations à partir de bits, 0 ou 1, un processeur quantique manipule les bits quantiques, appelés qubits. Si l'on considère deux états $|0\rangle$ et $|1\rangle$, un qubit peut exister sous n'importe quelle combinaison linéaire de ces

deux états, c'est ce qu'on appelle un état de superposition. Un qubit représenté par $|\Psi\rangle$ peut donc s'écrire de la forme : $|\Psi\rangle = a|0\rangle + be^{i\phi}|1\rangle$, avec a et b étant des nombres réels tels que $\sqrt{a^2 + b^2} = 1$ et $e^{i\phi}$ représentant un terme de phase. De cette façon, un état constitué de N qubits, pourra s'écrire comme une combinaison linéaire de 2^N états. C'est ici que réside l'un des principaux intérêts à l'utilisation des qubits, car cette superposition d'états permet de réaliser plusieurs opérations en parallèle, alors qu'un ordinateur classique effectue des opérations bit par bit. Il est possible d'effectuer des opérations logiques sur les qubits. Ainsi, de la même façon qu'un ordinateur classique est constitué d'un ensemble d'opérations logiques effectuées sur des bits, un ordinateur quantique est constitué d'un ensemble d'opérations logiques effectuées sur des qubits. Il serait donc capable d'effectuer des opérations bien plus rapidement qu'un ordinateur classique. Un exemple bien connu est celui du chiffrement RSA qui est utilisé de nos jours pour crypter des messages de façon à les sécuriser, notamment lors de transferts d'argent sur internet. Ce système fonctionne en utilisant la combinaison de deux nombres premiers appelés clef publique et clef privée. La clef publique crypte le message, et la clef privée le décrypte. Décrypter le message sans connaître la clef privée est possible, mais le temps de calcul augmente de manière exponentielle avec la longueur de la clef. Aujourd'hui les clefs utilisées sont suffisamment longues pour qu'aucun supercalculateur ne puisse les décrypter en un temps raisonnable. L'algorithme de Shor [6] montre que l'utilisation d'un ordinateur quantique pourrait décrypter le chiffrement RSA. Pour déchiffrer une clef RSA de K bits, il est nécessaire d'avoir un processeur d'au moins $5K+1$ qubits [7]. Bien que les technologies quantiques avancent relativement rapidement, les ordinateurs quantiques développés aujourd'hui ne possèdent que quelques dizaines de qubits au maximum [8]. Le chiffrement RSA a donc encore quelques beaux jours devant lui.

Il est également possible d'intriquer des qubits, c'est-à-dire de faire en sorte que leurs états quantiques soient liés. Leur fonction d'onde ne peut pas se représenter comme un produit des deux fonctions d'ondes $|\Psi\rangle = |\psi_1\rangle|\psi_2\rangle$, mais seulement par une expression du type $|\Psi\rangle = a|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle + b|\phi_1\rangle|\phi_2\rangle$. On dit qu'il existe une corrélation entre les qubits, même si ceux-ci sont très éloignés les uns des autres. Cette propriété mystérieuse a fait l'objet de nombreuses études depuis le paradoxe Einstein Podolsky Rosen en 1935 [9] jusqu'à des travaux récents [10, 11]. Cette propriété peut être utilisée pour transférer de l'information par téléportation quantique [12, 13].

Une multitude de systèmes peuvent être utilisés pour coder un qubit. La condition nécessaire à cela est que ces systèmes doivent être constitués de deux états quantiques distinguables l'un de l'autre. Par exemple l'état de polarisation d'un photon $|v\rangle$ (vertical) ou $|h\rangle$ (horizontal) peut être utilisé pour coder un qubit : on pourrait imaginer un photon dont l'état de polarisation s'écrirait $|\Psi\rangle = (|v\rangle + |h\rangle)/\sqrt{2}$ par exemple. Un autre système très utilisé pour coder des qubits est un spin 1/2 sous champ magnétique. Pour ce système, si l'on applique un champ magnétique, deux niveaux quantiques apparaissent dû à l'effet Zeeman, un niveau "up" $|\uparrow\rangle$ et un niveau "down" $|\downarrow\rangle$, donnant la possibilité d'avoir un qubit : $|\Psi\rangle = a|\downarrow\rangle + be^{i\phi}|\uparrow\rangle$.

Des états de superposition quantiques peuvent exister en tant que combinaisons linéaires de plus de deux états quantiques. Par exemple si l'on considère quatre états

propres $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ et $|4\rangle$, il peut exister un état de superposition quantique $|\Psi\rangle = a_1 e^{i\phi_1} |1\rangle + a_2 e^{i\phi_2} |2\rangle + a_3 e^{i\phi_3} |3\rangle + a_4 e^{i\phi_4} |4\rangle$ tel que $\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2} = 1$. Ces états sont appelés des qdits (d = dimension de l'espace de Hilbert), mais ils possèdent les mêmes propriétés. Notamment, ces états sont fragiles : certaines perturbations peuvent avoir le même effet qu'une mesure de cet état, c'est-à-dire qu'elle va projeter l'état de superposition sur un état propre selon une certaine probabilité. D'autres perturbations vont perturber l'état de superposition, jouant sur les coefficients ou bien sur la phase de l'état. Les deux exemples cités précédemment (les photons de la lumière et les spins $1/2$) sont des systèmes particulièrement intéressants car ils peuvent, dans certaines conditions, subir très peu de perturbations, et donc "protéger" un état de superposition pendant de longues durées.

Communication quantique

Une des applications les plus emblématique en terme de communication quantique est la cryptographie. De la même façon que le chiffrement RSA, cette méthode consiste à crypter des messages. Cependant ici, il n'y a qu'une clef commune à l'expéditeur et au destinataire qui sert à la fois au cryptage et au décryptage des messages. La cryptographie quantique propose un moyen d'établir cette clef à distance, à la demande et avec une sécurité maximale. La méthode proposée par Bennett et Brassard en 1984 [1] propose le partage d'une clef quantique composée d'une succession de qubits. Pour cela, l'expéditeur va envoyer une série de qubits, chacun codé dans une base, parmi un choix de deux bases d'états propres. Le destinataire va à son tour choisir une des deux bases pour effectuer une mesure sur ces qubits. L'expéditeur et le destinataire vont ensuite se dire, par un moyen de communication classique, quelle base ils ont choisi respectivement pour chaque qubit. Seuls les qubits générés et mesurés dans les mêmes bases sont gardés. Ce protocole de partage ne permet pas à un éventuel espion de connaître la clef, car s'il mesure le qubit durant sa transmission, il va projeter l'état selon une base qui n'est peut être pas la même que celle que le destinataire utilisera pour faire sa mesure. Afin de s'assurer qu'il n'y a pas d'espion, l'expéditeur et le destinataire vont sacrifier une partie des résultats gardés et se les transmettre. S'il n'y a pas d'erreur, il n'y a pas d'espion et le reste des résultats non échangés formeront la clef. À aucun moment le destinataire et l'expéditeur n'ont échangé les résultats de mesure obtenus pour former la clef, celle-ci est donc secrète. Depuis quelques années, d'autres protocoles de distribution de clefs quantiques ont été proposés [14].

Les photons sont un moyen particulièrement intéressant pour propager les qubits, et donc des clefs quantiques sur de longues distances. On pourrait ainsi imaginer créer des réseaux de communication quantiques [15, 16]. Certaines démonstrations montrent que des liaisons de communication quantiques peuvent être réalisées en envoyant directement les photons dans l'espace libre, mais la distance est limitée par les fluctuations de l'atmosphère terrestre (144 km est le record pour une communication quantique par espace libre [17]). Un moyen efficace de propager les photons sont les fibres optiques dans la bande télécom ($1.5 \mu\text{m}$) car elles ont très peu de pertes en comparaison de l'espace libre. Elles sont déjà largement utilisées pour les communications classiques et se révèlent être un moyen idéal pour les communications quantiques également [18]. Pour des distances

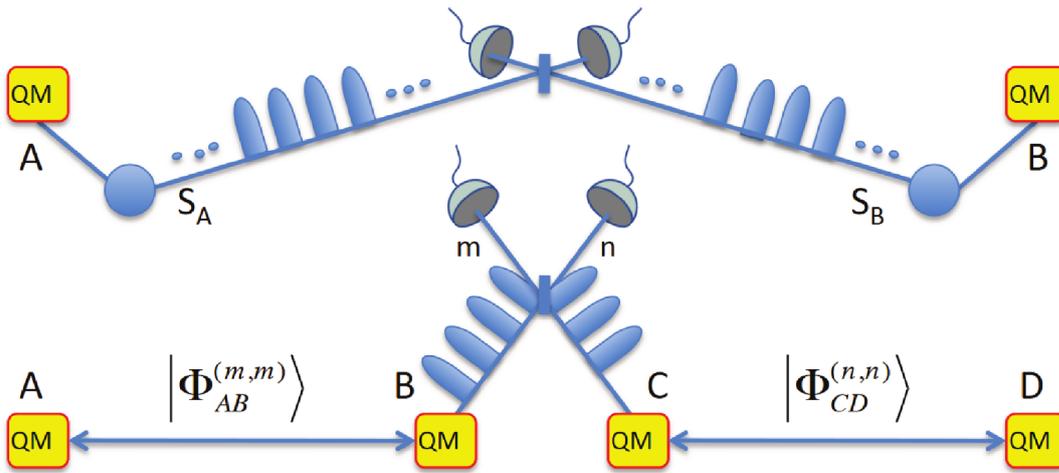


Fig. 0.1 Réseau de communication quantique utilisant des répéteurs quantiques.
 QM = mémoire quantique.

Crédits : <http://quantumrepeaters.eu/quantumrepeaters.eu/>

de quelques centaines de kilomètres, le couplage direct par fibre optique est envisageable (record de 421 km [19]). Cependant, dû aux pertes dans les fibres optiques (0.2 - 0.15 dB/km [20]), pour de plus grandes distances, typiquement > 500 km, il est nécessaire d'utiliser des systèmes appelés répéteurs quantiques [21]. Un réseau fonctionnant avec des répéteurs quantiques fonctionne par distribution d'intrication successive. Par exemple, pour établir une communication entre A et D séparés de deux répéteurs B et C, la première étape consiste à intriquer A et B ensemble, c'est-à-dire que l'on va intriquer deux photons et en envoyer un dans A et l'autre dans B, voir figure 0.1 (le rôle de la mémoire quantique sera discuté par la suite). On va également intriquer C et D ensemble. Une fois ces deux intrications réalisées, on va intriquer B et C ensemble. A et D vont donc se retrouver intriqués. L'utilisation de répéteurs quantiques doit respecter certaines exigences. Premièrement, il faut connaître précisément quand chaque intrication est réalisée. Le répéteur quantique doit également être capable de stocker un état quantique intriqué jusqu'à ce que l'intrication soit réalisée dans le nœud de communication adjacent. Par exemple dans la figure 0.1, si l'intrication entre A et B est réalisée avant celle entre C et D, alors B doit être capable d'attendre que cette dernière soit réalisée avant que l'on puisse réaliser l'intrication de B et C, et de ce fait intriquer A et D. C'est sur ce type de jonction d'intrication que réside la difficulté, car stocker et libérer sur demande un état quantique n'est pas trivial.

Pour stocker un état quantique, il faut ce qu'on appelle une mémoire quantique [22, 23]. Pour les répéteurs quantiques, ce sont des mémoires quantiques pour la lumière, c'est-à-dire capables de stocker l'état quantique d'un photon et de ré-émettre à la demande un photon dans le même état quantique. Une mémoire quantique pour la lumière doit être capable de libérer le photon sur demande et avec une bonne fidélité, c'est-à-dire que le séjour dans la mémoire quantique ne doit pas changer ou perturber l'état quantique. Selon le cahier des charges, certaines mémoires quantiques doivent être capables de stocker l'état quantique avec une bande passante suffisante. Une grande bande passante peut à la

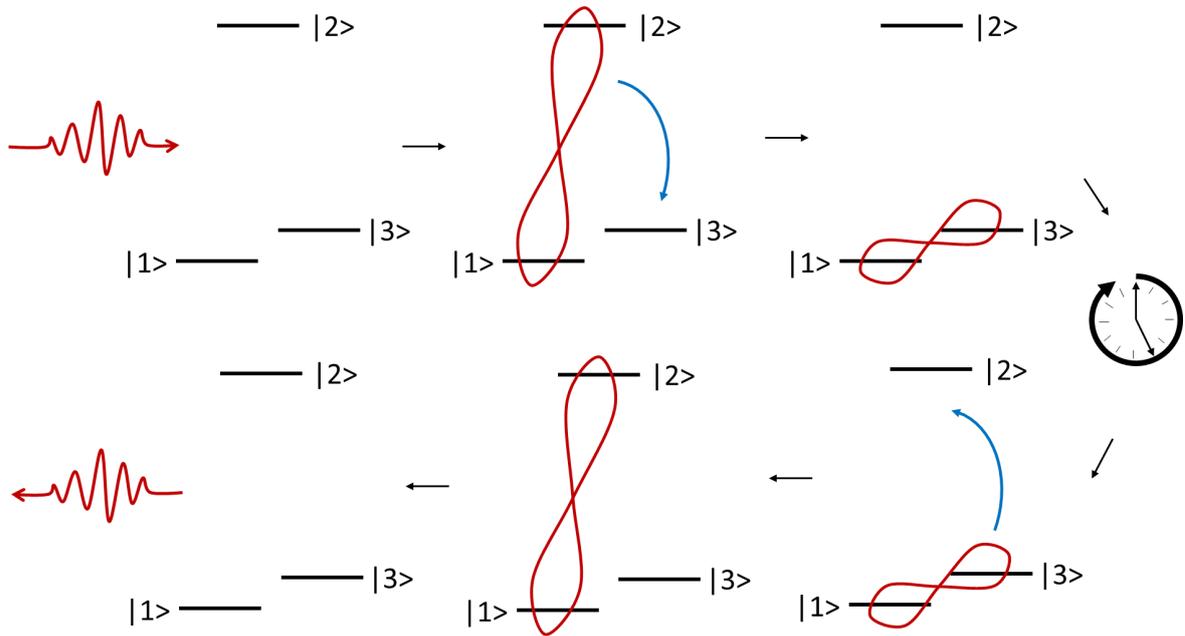


Fig. 0.2 *Fonctionnement d'une mémoire quantique dans un système en Λ . Le photon portant l'état quantique est absorbé selon la transition optique $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$. Puis la cohérence est transférée dans la transition de spin $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ qui va stocker l'état quantique. Après un certain temps, on va re-transférer la cohérence dans la transition optique de façon à ce que le photon soit généré par émission spontanée.*

fois servir à stocker des impulsions courtes, et donc augmenter la rapidité du processus, ou bien stocker des photons à des énergies différentes en parallèle, par multiplexage [24].

Parmi les différents systèmes existants, les mémoires quantiques basées sur des matrices solides ("solid state") sont prometteuses car elles sont intégrables sur des circuits photoniques ou bien électroniques ce qui facilite la construction de réseaux de communication. Ces matrices solides sont également plus faciles d'emploi que les atomes ou ions piégés. Ici nous allons particulièrement nous intéresser aux mémoires quantiques pour la lumière. Pour avoir de bonnes efficacités, ces systèmes doivent avoir de grands couplages avec les photons. Pour accéder à un couplage suffisant avec la lumière, il est possible d'utiliser des cavités [25, 26]. Il est également possible d'utiliser des ensembles, c'est-à-dire que le photon est stocké dans une multitude de systèmes identiques interagissant avec la lumière. C'est l'approche développée dans le cas des ions de terres rares. Certains de ces systèmes possèdent des niveaux de spin dont le temps de cohérence (T_2) est très grand, dans lesquels on va pouvoir stocker cet état quantique relativement longtemps [27, 23].

Matériaux dopés terres rares pour l'information quantique

Les ensembles d'ions de terres rares trivalents (c'est-à-dire à l'état d'oxydation +III) dans des solides sont des candidats particulièrement intéressants pour la réalisation de mémoires quantiques pour la lumière car ils possèdent de longs temps de cohérence optiques (largeurs homogènes étroites) aux basses températures [28]. Ce sont des systèmes non seulement capables d'interagir avec la lumière, mais qui peuvent également, en fonction de leur spin électronique ou nucléaire, offrir des niveaux de stockage supplémentaires. On peut ainsi trouver des systèmes dits en Λ constitués de trois niveaux : deux niveaux du fondamental qui vont former la transition de stockage et un niveau plus haut en énergie, qui, avec un des niveaux de stockage vont former la transition qui va interagir avec les photons de la lumière (voir figure 0.2). Notons que la structure d'énergie des ions de terres rares trivalents dans les cristaux sera discutée dans le chapitre I (voir I.3). La transition de stockage consiste en général en une transition de spin nucléaire [29, 30].

Les transitions optiques qui possèdent des largeurs homogènes étroites sont celles qui relient le niveau fondamental à un autre niveau fondamental appartenant à un multiplet électronique plus haut en énergie. Comme nous le verrons dans le chapitre I, ces transitions possèdent en général des temps de vie relativement longs (entre 100 μ s et 10 ms) leur permettant d'accéder à des temps de cohérence longs également [31]. En fonction du matériau, de l'ion utilisé et du champ magnétique, ces largeurs homogènes peuvent aller du MHz à quelques dizaine de Hz. Les largeurs homogènes² les plus étroites mesurées sont de 122 Hz ($T_2 = 2.6$ ms) pour $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à 1.4 K pour un champ magnétique de 10 mT [32] ou bien 73 Hz ($T_2 = 4.4$ ms) pour $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à 1.5 K pour un champ magnétique de 7 T [33]. Dans ce travail nous verrons que dans $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, des temps de cohérence optique jusqu'à $T_2 = 1.12$ ms ($\Gamma_h = 284$ Hz) sont mesurés à 2 K à zero champ magnétique (voir chapitre V). C'est en général dans les monocristaux que les largeurs homogènes sont les plus étroites, cependant il est possible de trouver des matériaux amorphes [34, 35] ou bien des nanomatériaux [36, 37] ayant de très bonnes propriétés en terme de cohérence optique.

Les transitions de spin des ions de terres rares peuvent également montrer des largeurs homogènes très étroites. Notamment les ions non-Kramers, qui ne possèdent pas de spin électronique, sont très peu sensibles aux fluctuations magnétiques. Des temps de cohérence de l'ordre de la dizaine de milisecondes peuvent être mesurés, comme par exemple 15.5 ms ($\Gamma_h = 20.5$ Hz) ou bien 26 ms ($\Gamma_h = 12.2$ Hz) dans $^{151}\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [38, 39]. Il est parfois possible d'étendre ces temps de cohérence en utilisant des techniques de découplage dynamique (voir II.2.3.d). Des temps de cohérence de 474 ms ($\Gamma_h = 0.67$ Hz) dans $^{151}\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [39] ou bien 230 ms ($\Gamma_h = 1.39$ Hz) dans $\text{Tm}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [40] ont pu être mesurés en utilisant cette technique. Selon des orientations de champ magnétique particulières, que l'on appelle points ZEFOZ³ (voir I.8), la sensibilité aux perturbations magnétiques peut être fortement réduite. Des temps de cohérence très longs sont alors mesurés : 3.5 s ($\Gamma_h = 0.09$ Hz) dans $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [41] ou bien jusqu'à 158 ms

2. La largeur homogène d'une transition, Γ_h , est liée au temps de cohérence T_2 par la relation $\Gamma_h = \frac{1}{\pi T_2}$.

3. Zero First Order Zeeman

($\Gamma_h = 2$ Hz) dans $\text{Pr}^{3+}:\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ [42] sans utiliser de découplage dynamique, ou bien 1 min ($\Gamma_h = 5.3 \times 10^{-3}$ Hz) pour $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [43] et 6 h ($\Gamma_h = 1.5 \times 10^{-5}$ Hz) dans $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [41] en utilisant du découplage dynamique. Il est également possible de trouver de longs temps de cohérence dans les transitions de spin électroniques et nucléaires des ions Kramers, bien plus sensibles aux perturbations magnétiques. Par exemple, des temps de cohérence de spin nucléaire de 9 ms ($\Gamma_h = 35.4$ Hz) ont été mesurés dans $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à 5 K ou bien 4.11 ms ($\Gamma_h = 77.4$ Hz) dans $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à 3.5 K (voir chapitre V). Lorsque des champs magnétiques très élevés sont appliqués (≈ 7 T), certains processus de décohérence se retrouvent gelés car les énergies séparant les niveaux Zeeman deviennent bien plus grandes que $k_B T$, et certains matériaux montrent des temps de cohérence tels que $T_2 = 1.3$ s ($\Gamma_h = 0.24$ Hz) [44]. Nous reviendrons par la suite sur l'intérêt particulier de ces ions Kramers pour les technologies quantiques.

Les ions de terres rares possèdent des largeurs inhomogènes optiques (voir I.5.3) situées entre 15 MHz et 100 GHz [45]. Ces largeurs dépendent du matériau et de la quantité de défauts structurels présents, mais également de l'ion de terre rare considéré ainsi que de sa concentration [46, 47, 48, 49, 50]. Des raies inhomogènes larges permettent de réaliser des mémoires quantiques offrant de grandes bandes spectrales. Cependant cet élargissement se fait au détriment de l'absorption optique, un paramètre crucial pour certains protocoles de stockage. En effet, pour une concentration égale, si la distribution fréquentielle des ions augmente, l'absorption par unité spectrale diminue (l'intégrale reste identique). Certains matériaux possèdent des largeurs de raies optiques très fines, et bénéficient de très grands coefficients d'absorption comme par exemple $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ [51] ou encore $\text{Yb}^{3+}:\text{YVO}_4$ qui possède une largeur inhomogène de $\Gamma_{inh} = 275$ MHz pour des coefficients d'absorption allant jusqu'à 450 cm^{-1} [52]. Des largeurs inhomogènes suffisamment fines combinées à des profondeurs optiques importantes peuvent être utiles à l'utilisation des protocoles de mémoire quantique tels que le CRIB (*Controlled Reversible Inhomogeneous Broadening*) [53] ou bien le GEM (*Gradient Echo Memory*) [54]. Le protocole EIT (*Electromagnetically Induced Transparency*) [55] est également très dépendant de la profondeur optique. Pour ce protocole, on va donc chercher des largeurs inhomogènes fines pour avoir des absorptions fortes. À l'inverse, d'autres protocoles de mémoires quantiques tels que l'AFC (*Atomic Frequency Comb*) [24, 56] ont besoin d'un certain élargissement inhomogène afin d'y graver une structure de préparation par pompage optique. Pour l'AFC, il est nécessaire de graver un peigne en fréquence sur une largeur spectrale supérieure à celle du photon absorbé. D'autres protocoles tels que ROSE (*Revival Of Silenced Echo*) [57], HYPER (*HYbrid Photon-Echo Rephasing*) [58] ou bien SEMM (*Stark Echo Modulation Memory*) [59] ne nécessitent pas de préparation sur la largeur inhomogène, celle-ci détermine la bande passante de la mémoire.

Utilisation des ions Kramers

Les terres rares paramagnétiques, dits ions Kramers, possèdent des transitions de spin électronique dont les énergies sont bien plus élevées que celles des transitions de spin nucléaire des ions non-Kramers à champ magnétique égal. Ceci est dû à leur moments

magnétiques bien plus élevés. Typiquement, pour un champ magnétique de 100 mT, les transitions de spin électronique des ions Kramers se situent entre 0.1 et 20 GHz, tandis qu'elles sont de l'ordre de 1-100 MHz pour les transitions de spin nucléaire des ions non-Kramers. Atteignant facilement quelques GHz pour des champs magnétiques relativement faibles, les transitions de spin électronique des ions Kramers se montrent extrêmement intéressantes pour interfacer des photons micro-ondes issus de circuits supraconducteurs [60, 61, 62]. Cependant, ces ions Kramers sont également plus sensibles aux perturbations magnétiques, réduisant de manière importante leurs temps de cohérence. Les ions de terres rares paramagnétiques les plus étudiés pour les technologies quantiques sont le néodyme, l'erbium et récemment l'ytterbium.

L'ion erbium suscite un intérêt tout particulier car il possède une transition optique à 1.5 μm , la longueur d'onde télécom. Sous champ magnétique intense, certains matériaux dopés erbium montrent des temps de cohérence optiques particulièrement longs tels que 4.4 ms [33] dans Y_2SiO_5 à 7 T ainsi que des temps de cohérence de spin nucléaires de 1.3 s [44]. Cet ion a notamment beaucoup été étudié dans la matrice Y_2SiO_5 par T. Böttger *et. al.* dans le but d'utiliser des trous spectraux fins dans le spectre d'absorption optique en tant que référence de fréquence pour les cavités externes de stabilisation laser à 1.5 μm [63, 64, 47]. Ces trous spectraux très fins peuvent également être utilisés pour le stockage par EIT [65]. Récemment, une étude utilisant le protocole ROSE faite sur ce matériau et montre que l'efficacité du stockage est limitée par la largeur spectrale utilisée à cause d'un effet de diffusion spectrale instantanée [66]. Cet effet pourrait être réduit en utilisant un échantillon moins concentré.

Un des grands intérêts de l'erbium pourrait également résider dans sa capacité à coupler sa transition de spin électronique à des résonateurs supraconducteurs afin de réaliser des transductions d'états quantiques entre le domaine micro-onde et le domaine optique [61, 62]. En effet, un couplage fort entre un ensemble de spins de Er^{3+} dans Y_2SiO_5 et un résonateur supraconducteur a été montré par S. Probst *et. al.* [60] ainsi qu'un stockage de pulses micro-ondes aux températures de l'ordre de quelques dizaines de mK [67]. Dans ce contexte, beaucoup de travaux récents portent sur la structure hyperfine très complexe de $^{167}\text{Er}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 afin de pouvoir utiliser ses transitions de spin efficacement ainsi que de trouver des points ZEFOZ (voir I.8) [68, 69, 70, 71, 72, 73]. Récemment, des temps de cohérence de spin de l'ordre de la milliseconde ont pu être mesurés à très bas champ magnétique dans la structure hyperfine de l'état excité $^4\text{I}_{13/2}$ de $^{167}\text{Er}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 [74].

L'ion Nd^{3+} a également été beaucoup étudié pour les technologies quantiques, principalement dans deux matrices. Tout d'abord des résultats très intéressants ont été montrés avec $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$. De grands coefficients d'absorption combinés à des durées de vie de trous spectraux relativement longues permettant de creuser efficacement des structures, utilisées pour le protocole de stockage AFC [51, 75]. Des études de creusement de trous spectraux dans $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ et $^{145}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ montrent des temps de vie de spin dépassant la seconde et une efficacité de stockage AFC de 33 % [76, 77], une efficacité comparable à celle que l'on réalise dans $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ou $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [78, 79]. Ce matériau a également permis de démontrer l'intrication entre un ensemble d'ions Nd^{3+} et un photon télécom [80] ainsi qu'une téléportation d'un état quantique à travers une fibre

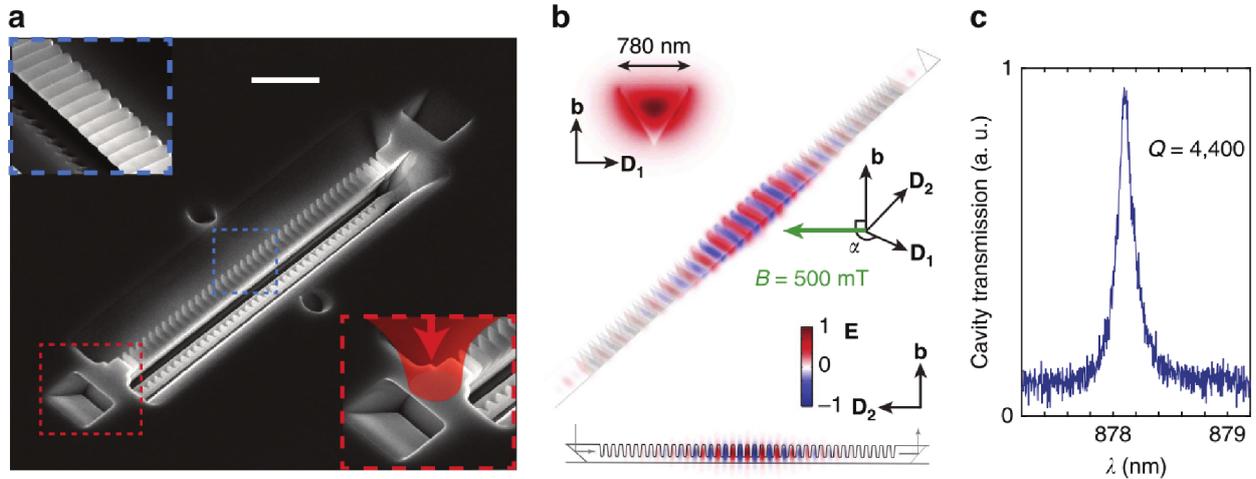


Fig. 0.3 Micro-cavité optique en cristal photonique réalisée dans $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. a) Image de microscopie électronique à balayage du dispositif. Barre d'échelle : $2 \mu\text{m}$. L'encart bleu montre un zoom sur la structure visible au dessus du résonateur et l'encart rouge montre le couplage de la lumière dans le résonateur. b) Profil du mode TE fondamental dans le circuit photonique pour le champ électrique de lumière polarisée selon l'axe D_1 . c) Spectre de transmission de la cavité montrant un facteur de qualité de $Q = 4400$. Figure tirée de la publication [82].

optique longue de 12.4 km avec une fidélité de 81 % [81]. Ce sont des démonstrations extrêmement importantes au vu de l'implémentation de répéteurs quantiques utilisant des cristaux dopés terres rares paramagnétiques. C'est également dans $^{145}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ qu'a été montré un transfert cohérent d'une excitation micro-onde depuis une transition de spin électronique vers une transition de spin nucléaire avec une fidélité de 63 % [30], montrant que ces matériaux peuvent être utilisés pour stocker efficacement des photons micro-ondes.

Des couplages lumière-matière efficaces ont récemment été réalisés en utilisant des nano-cavités photoniques fabriquées à partir de cristaux dopés terres rares par lithographie à faisceaux d'électrons. Aux basses températures, des cavités de Y_2SiO_5 montrent des facteurs de qualité allant jusqu'à $Q = 4400$, induisant un effet Purcell [83] sur les ions Nd^{3+} (diminution d'un facteur 3 du temps de vie optique) sans aucun impact négatif sur la cohérence [82] (figure 0.3). Dans YVO_4 , ce type de cavité a permis de pouvoir détecter des ions Nd^{3+} uniques pour la première fois ainsi que de mesurer une diminution importante du T_1 d'un facteur 45, correspondant à un facteur de Purcell de 156, atteignant le régime $T_2 = 2T_1$ [84]. Pour un émetteur unique, ce régime permet de générer des photons indistinguables [85]. Zhong *et al.* ont également réalisé le stockage d'un état cohérent ($\alpha = 0.58$ photons) avec une fidélité proche de 100 % [86] dans ce type de micro-résonateurs, montrant leur viabilité en tant que mémoire quantique pour la lumière. La détection d'ions Er^{3+} uniques a également été réalisée en utilisant un résonateur déposé sur la surface d'un cristal de $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. Cette étude montre une réduction impressionnante du

temps de vie optique d'un facteur 669, ce qui augmente d'autant le taux d'émission de photons uniques [87].

Motivations

L'étude de cristaux dopés par des terres rares paramagnétiques connaît un essor impressionnant car ils représentent des systèmes quantiques flexibles pouvant permettre des transferts entre le domaine micro-onde et optique. Certains isotopes possédant un spin nucléaire non nul donnant également accès à de nouvelles transitions pouvant atteindre des temps de cohérence bien plus longs que les transitions de spin électroniques dans les mêmes conditions. Il est alors possible d'effectuer un stockage dans ces transitions [30]. De ce fait, ces systèmes peuvent fournir des interfaces lumière-matière nécessaires au développement de réseaux et processeurs quantiques et notamment des systèmes quantiques hybrides en les couplant à des résonateurs supraconducteurs [88, 89]. Cependant, le temps de cohérence des terres rares paramagnétiques est limité par des interactions avec les spins électroniques et nucléaires de leur environnement chimique local. Il est donc nécessaire de comprendre les mécanismes provoquant ces interactions afin de trouver des solutions adéquates pour réduire leur impact.

Ce travail de doctorat s'inscrit dans ce contexte selon la problématique suivante : *Comment peut-on augmenter le temps de stockage de photons optiques et micro-ondes dans des ensembles d'ions de terres rares paramagnétiques ?*

Une grande partie de ce manuscrit porte sur l'étude de l'ion ytterbium (Yb^{3+}) dans un cristal de Y_2SiO_5 , un système connu pour les applications laser mais qui n'avait encore jamais été utilisé pour les technologies quantiques. Jusqu'à ce travail, peu de systèmes utilisant l'ion Yb^{3+} ont été étudiés pour de telles applications. Seules deux études de spectroscopie haute résolution sur $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ [90] et $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ [91] ont été récemment réalisées. Pourtant, Yb^{3+} possède potentiellement de nombreux avantages :

- Premièrement, sa configuration électronique $4f^{13}$ lui confère une structure d'énergie simple, composée seulement de deux multiplets $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ séparés par environ $10\,000\text{ cm}^{-1}$. De ce fait, Yb^{3+} possède peu de transitions optiques, ce qui pourrait augmenter les taux de branchement optiques de la transition d'intérêt $^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow ^2F_{5/2}(0)$. Cette transition correspond à une longueur d'onde d'environ 980 nm, une région où des diodes lasers sont disponibles.
- Au même titre que Er^{3+} et Nd^{3+} , Yb^{3+} est un ion paramagnétique. Ses transitions de spin électronique pourraient donc être utilisées pour interagir avec des photons micro-ondes en vu de les stocker ou bien de les convertir en photons infrarouges.
- Un isotope de Yb^{3+} , $^{171}\text{Yb}^{3+}$, est particulièrement intéressant, car il est le seul ion de terre rare paramagnétique possédant un spin $I = 1/2$, lui conférant la structure hyperfine la plus simple possible, par rapport à $^{145}\text{Nd}^{3+}$ et $^{167}\text{Er}^{3+}$ pour lesquels $I = 7/2$. On pourrait donc s'attendre à ce que les transitions optiques connectant les différents niveaux hyperfins de $^2F_{7/2}(0)$ et $^2F_{5/2}(0)$ puissent être résolues optiquement, ce qui pourrait permettre un accès immédiat tout optique aux niveaux

hyperfins du niveau fondamental, et ainsi pouvoir faciliter grandement l'initialisation du système avant d'effectuer un protocole de mémoire quantique sur une grande bande passante.

C'est donc ce qui a motivé l'étude de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dans ce travail de doctorat, combinant un ion prometteur, Yb^{3+} , à une des matrices les plus utilisées pour les technologies quantiques utilisant les terres rares et qui a donné les meilleurs résultats jusqu'à maintenant: Y_2SiO_5 . C'est en effet une matrice dans laquelle il y a très peu de bruit magnétique créé par les spins nucléaires [32, 45].

Une seconde partie de ce travail propose deux solutions alternatives fondamentalement différentes de celles habituellement proposées pour réduire l'effet des interactions entre les spins, limitant la cohérence dans ces systèmes. En effet, les efforts en cours pour résoudre ce problème dans la communauté de l'information quantique se sont concentrés sur des méthodes actives et des techniques expérimentales complexes telles que le découplage dynamique ou bien la recherche de transitions d'horloges afin de surmonter la décohérence des systèmes existants. Les idées proposées dans ce travail consistent à réduire les interactions spin-spin dans lesquelles interviennent les ions actifs, c'est-à-dire les ions avec lesquels on interagit. La première idée consiste à utiliser les transitions de spin dans l'état excité optique afin d'isoler les spins actifs et les découpler des spins spectateurs que l'on n'utilise pas. La seconde idée propose de travailler directement sur les matériaux en manipulant leur composition chimique de façon à créer un désordre contrôlé pour augmenter la distribution en fréquence des transitions de spin. Ainsi, on réduit la probabilité d'avoir deux spins résonants dans un environnement local voisin. Pour ces travaux, l'étude portera sur un système extrêmement étudié du fait de ses propriétés avantageuses, $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$.

Le premier chapitre est une introduction à la spectroscopie des ions de terres rares. Les principaux processus dynamiques auxquels ils sont sujets y sont décrits.

Le chapitre II apporte une description des principales techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Elles regroupent à la fois des méthodes de cryogénie, de spectroscopie optique et magnétique, notamment de résonance paramagnétique électronique. La plupart de ces techniques sont typiques de l'étude des ions de terres rares pour les technologies quantiques. Les propriétés du cristal utilisé dans cette étude, Y_2SiO_5 , sont également présentées.

Le chapitre III présente une étude de spectroscopie haute résolution optique et magnétique d'un cristal de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. Les informations données dans ce chapitre forment la base nécessaire à l'étude plus poussée de ce système.

Dans le chapitre IV, une étude de la dynamique des transitions de spin de Yb^{3+} et $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 est réalisée par des techniques de résonance paramagnétique électronique pulsées. Cette étude identifie les principaux mécanismes de relaxation et de décohérence agissant sur le système pour des champs magnétiques modérés.

Le chapitre V se focalise sur les propriétés dynamiques surprenantes des ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 aux champs magnétiques très faibles. Cette étude porte essentiellement sur

des mesures de spectroscopie optique haute résolution, de creusement de trous spectraux ainsi que d'échos de photons.

Pour finir, le chapitre VI porte sur l'investigation et le contrôle des interactions spin-spin dans $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. Deux techniques sont proposées afin de diminuer l'impact des relaxations croisées dans la décohérence.

Chapitre I

Les terres rares

I.1 Introduction

Les lanthanides forment un groupe de 15 atomes allant du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$) dans la classification périodique des éléments. Avec l'yttrium et le scandium, qui sont placés dans la même colonne que les lanthanides dans la classification périodique, ils forment le groupe des terres rares.

La grande spécificité des ions de terres rares vient de leurs propriétés luminescentes qui couvrent la quasi-totalité du spectre visible, de l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet. Leurs applications sont très variées. Ils sont utilisés dans les technologies lasers, notamment pour faire des lasers solides. Ces lasers utilisent des cristaux dopés aux ions de terres rares, comme par exemple le cerium pour les lasers accordables ou amplificateurs d'impulsions brèves dans l'ultraviolet ou bien le néodyme pour des lasers situés dans le proche-infrarouge [92]. On peut citer notamment le $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$. Ces lasers sont utilisés aussi bien dans l'industrie pour la découpe et la soudure, dans la défense pour désigner des cibles ou bien détruire des drones par exemple ou encore dans le médical pour certaines opérations des yeux. Des cristaux dopés terres rares sont également utilisés comme scintillateurs pour la détection de rayonnements ionisants (tel que $\text{Ce}^{3+}:\text{LYSO}$ utilisé pour la tomographie par émission de positrons [93]). Des ions tels que l'euprimum, le cérium ou bien le terbium sont intensément utilisés dans le domaine de l'éclairage, notamment dans les tubes à néon ou dans les écrans LCD. Dans le domaine des télécoms, l'ion erbium est utilisé pour amplifier le signal circulant dans les fibres optiques (EDFA: Erbium Doped Fiber Amplifier).

D'autres applications utilisent les propriétés magnétiques des ions de terres rares. Notamment des ions comme le néodyme ou bien le samarium sont utilisés pour fabriquer des aimants permanents. Ils sont également beaucoup utilisés comme catalyseur pour certaines réactions chimiques ou bien en tant qu'abrasifs pour le polissage (CeO_2).

Tout cela explique pourquoi la demande mondiale en ions de terre rares a augmenté très rapidement durant ces décennies. La majeure partie des terres rares est aujourd'hui

extraite en Chine (entre 65 et 70 %¹), mais ce marché très rentable est de plus en plus convoité par d'autres pays.

I.2 Chimie des terres rares

D'un point de vue chimique, les ions de terres rares ont tous des propriétés très similaires. La plupart d'entre eux existent au degré d'oxydation +III dans des minerais naturels. Dans ce manuscrit, nous ne parlerons que des terres rares trivalentes (+III). Une caractéristique importante de ces espèces est que leur orbitale électronique $4f$ est partiellement remplie, leur donnant une configuration du type $[\text{Xe}]4f^n$, avec n allant de 0 à 14. Les couches $5s$ et $5p$ qui sont remplies, écrantent les électrons de la couche $4f$, dont le rayon est plus petit que les couches $5s$ et $5p$ [94]. C'est pour cela que les terres rares trivalentes sont très peu sensibles à leur environnement, et les électrons f sont relativement inertes. Les ions lanthanides trivalents sont des acides durs dans la classification HSAB de Pearson [95], formant facilement des liaisons par des interactions électrostatiques avec des ligands durs tels que l'eau. Ils s'incorporent également très facilement dans des cristaux d'oxydes de bien de fluorures. Leur rayon ionique dans les cristaux d'oxydes (matériaux utilisés dans ce travail) varie en diminuant en partant du lanthane (1.160 Å) jusqu'au lutécium (0.977 Å) [96].

I.3 Niveaux d'énergies $4f$, Hamiltoniens

Ce paragraphe n'est qu'une introduction. Pour plus de détails, se référer aux ouvrages de référence : [97, 98, 99, 100, 45, 101].

La description des niveaux d'énergies $4f$ des ions de terres rares est possible au moyen d'un Hamiltonien que l'on peut détailler en perturbations successives :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{tot} &= \mathcal{H}_{IL} + \mathcal{H}_{CC} + \mathcal{H}_{Spin} \\ \mathcal{H}_{IL} &\gg \mathcal{H}_{CC} \gg \mathcal{H}_{Spin}\end{aligned}\tag{I.1}$$

\mathcal{H}_{IL} représente l'Hamiltonien de l'ion libre, \mathcal{H}_{CC} l'Hamiltonien de champ cristallin et \mathcal{H}_{Spin} l'Hamiltonien de spin. La figure I.1 montre ce raffinement successif des niveaux d'énergies.

a) L'Hamiltonien de l'ion libre

Le premier terme de l'hamiltonien décrit dans l'équation (I.1), \mathcal{H}_{IL} , correspond à l'Hamiltonien de l'ion libre. Il décrit les interactions de type Coulombiennes entre les électrons eux-mêmes ou avec le noyau ainsi que les interactions spin-orbites dues aux couplages magnétiques dipôles-dipôles entre le moment angulaire orbital L et le moment magnétique des spins des électrons S . L'interaction Coulombienne lève la dégénérescence

1. "Terres rares : quand l'Occident rêve de bousculer le monopole de la Chine", Les Échos, 4 fév. 2015.

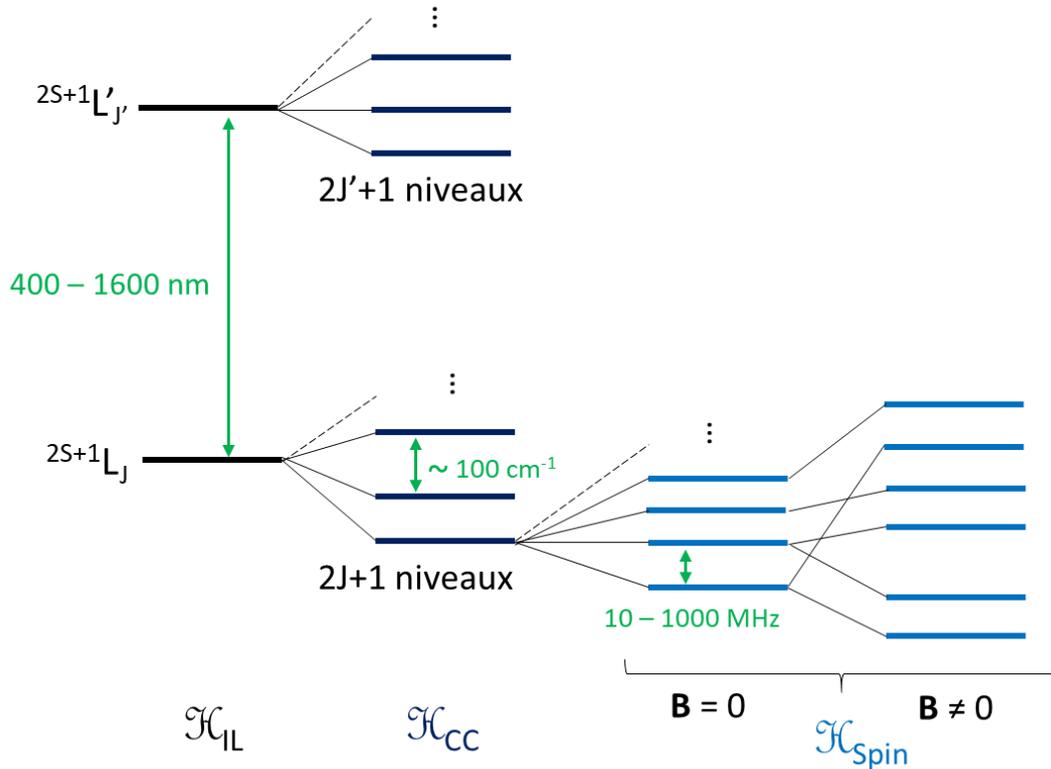


Fig. I.1 Schéma des niveaux d'énergie des niveaux 4f dans des ions de terres rares trivalents dans une matrice cristalline. De gauche à droite, l'axe vertical est de plus en plus agrandi, montrant l'effet des différentes contributions constituant l'Hamiltonien total du système.

des niveaux électroniques en terme de S et L , mais est indépendante du moment angulaire total $J = L + S$. Le couplage spin-orbite, lui est dépendant de J , ce qui va introduire des mélanges des niveaux dans la base $|L, S\rangle$. Dans un langage de physique quantique, l'opérateur du couplage spin-orbite ne commute pas avec \mathbf{L}^2 et \mathbf{S}^2 , mais il commute avec \mathbf{J}^2 et J_z . Ces deux termes ensemble lèvent donc la dégénérescence en terme de L , S , J , mais la dégénérescence en m_J n'est pas levée. Les différents niveaux issus de cet Hamiltonien sont dégénérés $(2J+1)$ -fois. Ils sont notés $^{2S+1}L_J$, appelée notation de Russell-Sanders.

b) Interaction de champ cristallin

Lorsqu'un ion de terre rare est placé dans un environnement cristallin, le champ électrique créé par les atomes autour de celui-ci va briser la symétrie sphérique de sa structure électronique. Cela va entraîner une levée de dégénérescence partielle ou totale des niveaux $^{2S+1}L_J$ en fonction de la géométrie du site comme le montre la figure I.1. Ces nouveaux niveaux seront appelés niveaux de champ cristallin, ou bien niveaux Stark à cause de l'effet électrique des ions environnants. Cette interaction peut être décrite par un Hamiltonien de champ cristallin \mathcal{H}_{CC} . Dans le cas de Y_2SiO_5 , la matrice qui sera utilisée dans

cette étude et dont la description est faite dans le paragraphe II.4.1, la symétrie des sites occupés par les ions de terres rare est basse (symétrie C_1 voir II.4.1) et la dégénérescence des niveaux de champ cristallin va être complètement levée. Les niveaux $^{2S+1}L_J$ vont donner naissance à $2J+1$ niveaux de champ cristallin si J est entier (ions non Kramers) et $(2J+1)/2$ si J est demi-entier (ions Kramers) indiquant que la levée de dégénérescence maximum conduit à des doublets dit de Kramers. Ces interactions de champ cristallin peuvent être traitées en terme de perturbation par rapport aux interactions de l'ion libre ($\mathcal{H}_{CC} \ll \mathcal{H}_{IL}$). De ce fait \mathcal{H}_{CC} fait varier la structure au sein des multiplets $^{2S+1}L_J$, mais ces multiplets vont globalement grader les énergies dictées par \mathcal{H}_{IL} . Comme les multiplets $^{2S+1}L_J$ vont garder des énergies similaires dans tous les matériaux, il est possible de dresser un diagramme d'énergie "typique" commun à tous les cristaux dopés terres rares que l'on appelle le diagramme de Dieke [102], présenté figure I.2. Ceci est complètement différent des métaux de transitions, dont les électrons ne sont pas écrantés par une autre couche électronique. Les énergies de leurs niveaux électroniques vont changer radicalement en fonction du champ cristallin.

Dans la suite de ce travail, la notation utilisée pour définir les différents niveaux de champ cristallin au sein d'un même multiplet sera $^{2S+1}L_J(k)$ avec $k \in \{0, 1, \dots, n\}$. Comme nous l'avons vu ci-dessus, pour les ions Kramers on a $n = (2J + 1)/2$, et pour les ions non Kramers, $n = 2J + 1$. Dans le cadre de cette étude, nous nous focaliserons sur les transitions entre niveaux de plus basse énergie de multiplets, telles que $^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow ^2F_{5/2}(0)$ pour Yb^{3+} et $^4I_{15/2}(0) \leftrightarrow ^4I_{13/2}(0)$ pour Er^{3+} , voir figure I.2. En général, aux basses températures ($\approx 5K$), seul le niveau de champ cristallin de plus basse énergie du multiplet fondamental est peuplé : c'est à dire le niveau $^2F_{7/2}(0)$ pour Yb^{3+} et $^4I_{15/2}(0)$ pour Er^{3+} .

c) Probabilité des transitions

Les transitions dipôles électriques $4f-4f$, ayant lieu entre deux niveaux de même parité, sont interdites par la règle de Laporte car elles ne changent pas la parité des niveaux électroniques². Cependant, cette interdiction est partiellement levée, rendant ces transitions possibles, mais de faible probabilité [103]. Leurs forces d'oscillateur sont donc faibles (1.3×10^{-8} dans $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ par exemple [46] ou bien 2×10^{-7} pour $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [104]) et les temps de vie optiques radiatifs sont relativement longs (\approx ms). La théorie de Judd-Ofelt³ [97, 98] décrit théoriquement l'intensité des transitions des lanthanides dans les solides en permettant de calculer leur force d'oscillateur à partir de sa définition donnée par L. Broer *et. al.* en 1945 [105]. Lorsque l'ion de terre rare est placé dans un environnement non centro-symétrique, des mélanges des niveaux $4f$ avec des niveaux électroniques de parité différente peuvent exister, rendant partiellement possible les transitions dipolaires électriques entre niveaux $4f$. Les transitions entre $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L'_J$ suivent alors dans la plupart des cas les règles de sélection suivantes :

- Pour les transitions dipolaires électriques :

$$\Delta L \leq 6, \quad \Delta S = 0, \quad |\Delta J| \leq 6 \text{ et } 0 \leftrightarrow 2, 4, 6$$

2. Les niveaux électroniques ont des fonctions d'ondes décrites par des harmoniques sphériques de moment angulaire l . La parité d'un électron n est définie comme $\mathcal{P} = (-1)^{(l_1+l_2+\dots+l_n)}$.

3. Cette théorie est valable à température ambiante, mais elle peut être extrapolée à basse température.

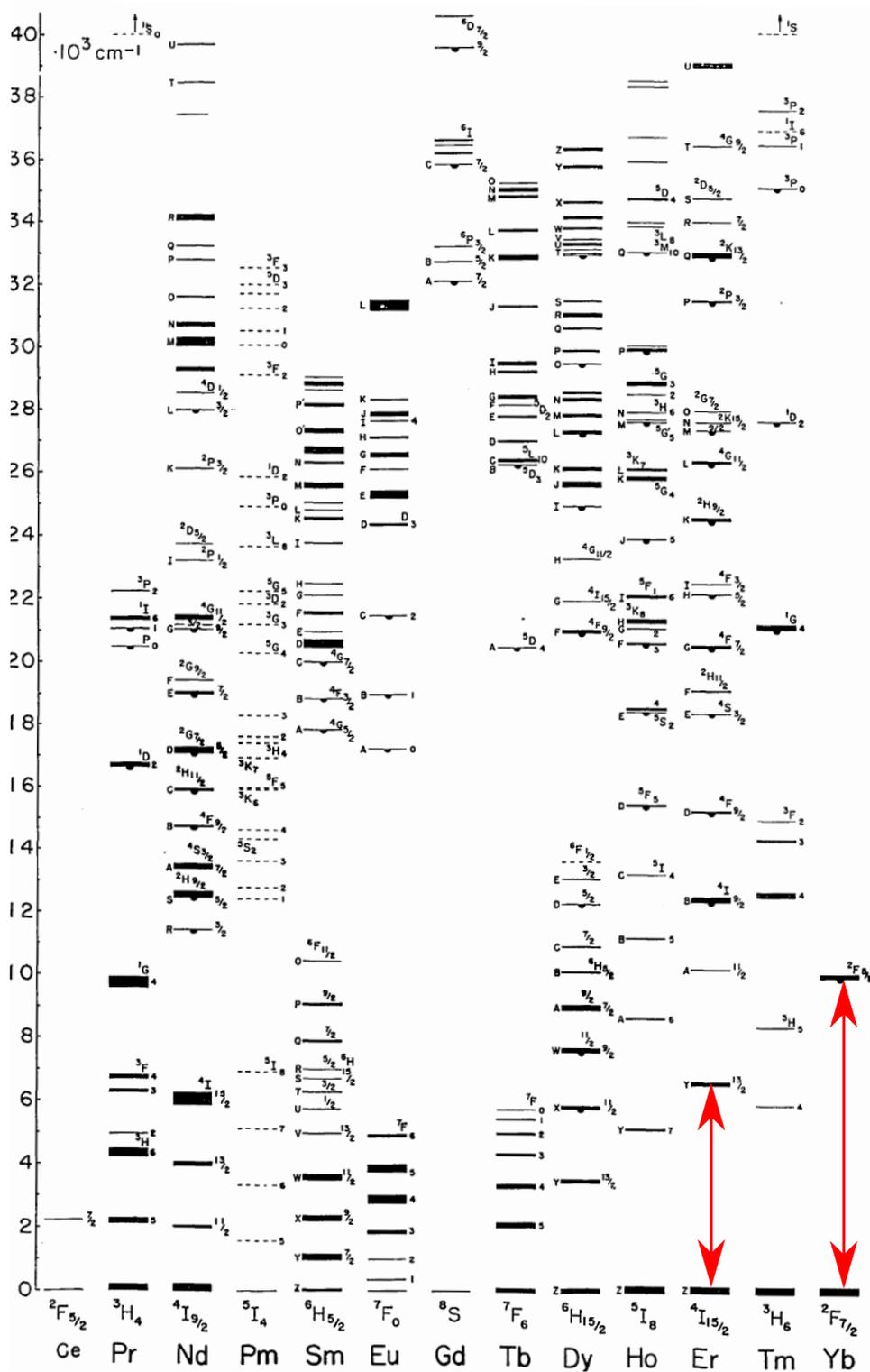


Fig. I.2 Diagramme de Dieke [102], niveaux d'énergies 4f des ions de terre rares trivalents. Flèches rouges : transitions optiques utilisées dans ce manuscrit : $2F_{7/2} \leftrightarrow 2F_{5/2}$ ($\approx 980 \text{ nm}$) pour Yb^{3+} et $4I_{15/2} \leftrightarrow 4I_{13/2}$ ($\approx 1540 \text{ nm}$) pour Er^{3+} .

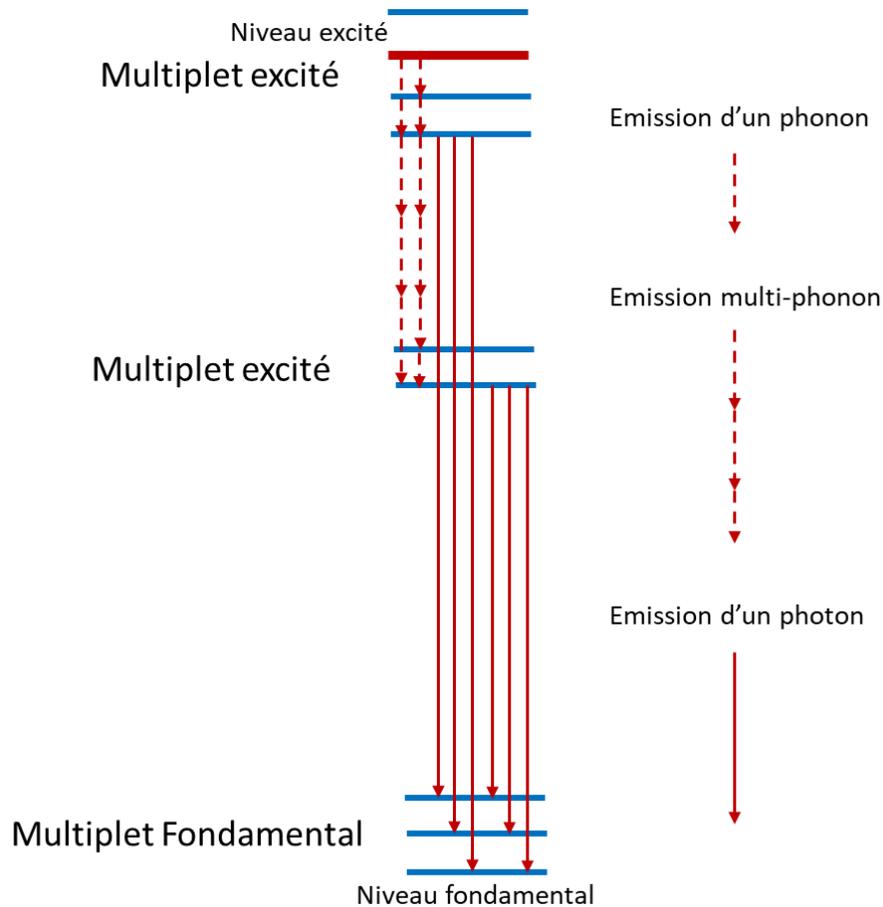


Fig. I.3 Différents processus de relaxation à partir d'un niveau excité pour un ion de terre rare à basse température.

- Pour les transitions dipolaires magnétiques :

$$\Delta L = 0, \Delta S = 0, |\Delta J| \leq 1 \text{ et pas } 0 \leftrightarrow 0$$

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, à basse température seul le niveau de champ cristallin de plus basse énergie est peuplé. Sur un spectre d'absorption basse température, seules les raies correspondantes aux transitions faisant intervenir ce niveau seront visibles. Lorsque l'ion de terre rare est excité dans un niveau de champ cristallin excité, celui-ci peut relaxer de différentes façons vers l'état fondamental (voir figure I.3):

- Si la différence d'énergie vers le prochain niveau de champ cristallin d'énergie inférieure est plus petite que l'énergie de phonon maximum du matériau, l'ion va relaxer très rapidement vers ce niveau (\approx ps).
- Si la différence d'énergie vers le prochain niveau de champ cristallin d'énergie inférieure est plus grande que l'énergie de phonon maximum du matériau, l'ion peut

relaxer vers ce niveau par émission de plusieurs phonons simultanément. Ce processus se fera d'autant plus lentement que la différence d'énergie est grande, et donc que le nombre de phonons à émettre est grand [106]. Au delà de 5 phonons, la désexcitation radiative l'emporte très largement sur le non radiatif.

- Si la différence d'énergie vers le prochain niveau de champ cristallin d'énergie inférieure est beaucoup plus grande que l'énergie de phonon maximum du matériau, l'ion va émettre un photon pour relaxer vers un niveau d'énergie inférieur. Ce niveau peut être le niveau fondamental.

I.4 Hamiltonien de spin

Pour plus de détails sur les notions présentées dans ce paragraphe, se référer à [107, 108, 109].

Si l'on augmente encore d'un degré de précision des niveaux, les niveaux champs cristallins sont, eux aussi, subdivisés en plusieurs niveaux du fait des interactions relatives aux spins électroniques ou nucléaires. Ces interactions sont décrites par un Hamiltonien de spin \mathcal{H}_{Spin} . Dans ce chapitre, ainsi que dans le reste de ce manuscrit, l'étude sera focalisée sur les terres rares paramagnétiques qui ont un nombre impair d'électrons $4f$, et donc un spin électronique.

L'Hamiltonien de spin des ions de terres rares se présente de la forme :

$$\mathcal{H}_{Spin} = \mathcal{H}_{Z,e} + \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_{Z,n} + \mathcal{H}_Q \quad (\text{I.2})$$

Les contributions représentent, dans l'ordre, l'Hamiltonien Zeeman électronique, l'Hamiltonien Hyperfin, l'Hamiltonien Zeeman nucléaire et enfin l'Hamiltonien quadrupolaire.

Ce type d'Hamiltonien suffit généralement à décrire la position des niveaux de spin pour un doublet de Kramers, cependant il est encore possible d'augmenter la précision en ajoutant des effets interactions superhyperfins [110, 111]. Cette interaction prend en compte d'éventuels couplages avec des spins nucléaires présents dans l'environnement chimique de la terre rare. Ces effets ne seront pas étudiés dans ce travail.

Les différents termes présents dans l'équation (I.2), $\mathcal{H}_{Z,e}$, \mathcal{H}_H , $\mathcal{H}_{Z,n}$ et \mathcal{H}_Q sont composés de paramètres qui sont propres au système étudié. Ces paramètres peuvent être des constantes ou bien des tenseurs en fonction de l'anisotropie du système. Ils peuvent être calculés *ab initio* si l'ensemble des paramètres de champ cristallin et d'ion libre sont connus pour le système. En général, ces paramètres sont déterminés à partir de données expérimentales par des techniques d'ajustement.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les niveaux d'énergies électroniques des ions de terres rares dans les matrices cristallines sont regroupés en multiplets $^{2S+1}L_J$. La séparation en énergie entre ces multiplets est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} . Au sein de ces multiplets, l'écart d'énergie entre niveaux de champ cristallin au sein d'un même multiplet va de quelques cm^{-1} à 10^2 cm^{-1} . Considérant ces grandes différences en terme

d'énergie, on peut définir un spin effectif \tilde{S} propre à chaque multiplet. Aux basses températures, seul le niveau de champ cristallin le plus bas en énergie est peuplé pour les systèmes étudiés. Le moment cinétique total J sera réduit à un moment cinétique de spin électronique effectif $S = 1/2$ combiné à un moment cinétique de spin nucléaire I .

1.4.1 Interaction Zeeman, facteur g

Pour un ion de terre rare paramagnétique, considérant un spin effectif $S = 1/2$, l'Hamiltonien Zeeman peut être décrit tel que :

$$\mathcal{H}_{Z,e} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$$

où \mathbf{g} représente le tenseur g du système. C'est un tenseur d'ordre 2 et son anisotropie dépend de la symétrie du cristal. μ_B représente le magnéton de Bohr (voir le lexique des constantes physiques en début de manuscrit) et \mathbf{B} le champ magnétique appliqué.

De manière générale, lorsque le champ magnétique n'est pas colinéaire avec un des axe propre du tenseur g , l'Hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}_{Z,e} = \mu_B B (lg_x \mathbf{S}_x + mg_y \mathbf{S}_y + ng_z \mathbf{S}_z)$$

où l , m et n sont les cosinus directeurs de \mathbf{B} dans la base définie les axes principaux de \mathbf{g} . Il est alors possible de trouver d'autres cosinus directeurs l' , m' et n' et un facteur g effectif noté g tels que $gl' = g_x l$, $gm' = g_y m$ et $gn' = g_z n$ afin d'avoir :

$$\mathcal{H}_{Z,e} = \mu_B g B (l' \mathbf{S}_x + m' \mathbf{S}_y + n' \mathbf{S}_z)$$

avec :

$$g = \sqrt{l^2 g_x^2 + m^2 g_y^2 + n^2 g_z^2}$$

Il est alors possible d'utiliser une autre base pour \mathbf{S} avec les composantes $(\mathbf{S}'_x, \mathbf{S}'_y, \mathbf{S}'_z)$ telle que :

$$\mathcal{H}_{Z,e} = \mu_B g B \mathbf{S}'_z$$

1.4.2 Interaction hyperfine

Si le système considéré possède un spin nucléaire I non nul, alors l'interaction hyperfine peut être décrite par cet Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_H = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$$

où \mathbf{A} représente le tenseur hyperfin du système. Son anisotropie dépend également de la symétrie du système. Ses axes propres ne sont pas nécessairement colinéaires à ceux du tenseur g .

I.4.3 Autres termes

Les deux derniers termes décrits dans l'équation (I.2) introduisent des changements d'énergies bien moins importants que l'interaction Zeeman électronique et hyperfine.

L'interaction Zeeman nucléaire est décrite par l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{Z,n} = -\mu_N g_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}$$

où g_n représente le facteur de Landé nucléaire. Sa valeur dépend de l'isotope considéré.

L'interaction quadrupolaire n'existe que pour des spins nucléaires $I > 1/2$:

$$\mathcal{H}_Q = \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I}$$

\mathbf{Q} représente le tenseur quadrupolaire du système. Son anisotropie dépend de la symétrie du système et ses axes propres ne sont pas nécessairement colinéaires à ceux de \mathbf{g} ou de \mathbf{A} .

I.5 Largeurs des raies

I.5.1 Largeur homogène et temps de cohérence

Le paragraphe suivant ne fait pas la distinction entre transition optique et transition de spin. Bien que leurs énergies soient très différentes, des formalismes similaires peuvent les décrire.

L'une des grandes spécificité des ions de terres rares est leur long temps de cohérence à basse température. Notamment pour les transitions optiques, des temps de cohérence de l'ordre de la ms ont été mesurés [32, 33]. C'est une des raisons pour lesquelles ce sont des systèmes intéressants pour les technologies quantiques. Ces longs temps de cohérence sont une conséquence de l'écrantage des électrons $4f$ par les couches $5s$ et $5p$ qui fait office de protection vis-à-vis de l'environnement.

La largeur homogène Γ_h d'une transition d'un ion de terre rare isolé est reliée au temps de cohérence T_2 associé à cette transition tel que :

$$\Gamma_h = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{2\pi T_1} + \Gamma_\phi \quad (\text{I.3})$$

Dans cette équation, T_1 représente le temps de vie de la transition, c'est-à-dire le temps de relaxation de la population, et Γ_ϕ représente la composante de largeur homogène contenant les processus agissant seulement sur le déphasage de l'ion. On voit tout de suite que la limite intrinsèque à T_2 est $2T_1$. Dans la pratique, on a très souvent $T_2 \ll T_1$ car certains processus apportent du déphasage. Ces processus seront discutés par la suite. Les largeurs homogènes typiques des transitions optiques des ions de terres rares se situent entre le MHz et la centaine de Hz aux basses températures ($T \approx 3$ K) [31]. Pour les transitions de spin, les largeurs homogènes peuvent être en dessous du Hz [41, 44].

1.5.2 Élargissement homogène

Au basse température, plusieurs processus peuvent participer à l'élargissement homogène des transitions des ions de terres rares. Tout d'abord, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, le temps de vie de la transition pose une limite intrinsèque. Cette contribution à la largeur homogène totale est appelée largeur naturelle, Γ_{nat} . D'autres interactions vont influencer la relaxation de la population, et donc leur contribution va s'ajouter à Γ_0 pour donner le terme $\frac{1}{2\pi T_1}$ dans l'équation (I.3). C'est le cas des relaxations spin-phonon (voir I.6) ou bien relaxations spin-spin (voir I.7) agissant directement sur les ions mesurés (ions actifs). Il existe d'autres processus de relaxation dont nous ne parlerons pas dans le cadre de cette étude.

Les ions et les défauts environnants ont aussi un rôle. En effet, lorsque ceux-ci subissent des relaxations, ou un changement d'état quantique, cela peut induire des fluctuations électromagnétiques qui vont être subies par les ions actifs. Ces fluctuations vont agir sur des niveaux d'énergie et induire l'accumulation d'une phase aléatoire dans la précession du moment dipolaire électrique ou magnétique. Ces phénomènes seront pris en compte dans Γ_ϕ . Cette composante va être d'autant plus grande que les perturbations sont importantes et que l'ion actif est sensible à ce type de perturbations. Les ions de terres rares paramagnétiques sont particulièrement sensibles aux perturbations magnétiques, du fait de leur grand moment magnétique ($\mu \propto \mu_B g$ avec g typiquement entre 0.1 et 15).

La figure I.4 illustre l'effet d'une perturbation magnétique sur les niveaux d'énergie de l'ion actif. Si l'on considère une perturbation magnétique $\Delta\mathbf{B}$, il est possible d'estimer la contribution à la largeur homogène qu'elle crée pour une transition $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$:

$$\Gamma_\phi \simeq \mathbf{S}_1 \cdot \Delta\mathbf{B} + \Delta\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_2 \cdot \Delta\mathbf{B} \quad (\text{I.4})$$

où \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 sont les gradients Zeeman au premier et au second ordre.

La façon dont est mesurée T_2 peut elle-même influencer sa valeur. C'est pourquoi il est important d'indiquer comment le temps de cohérence est mesuré. Notamment des processus tels que la diffusion spectrale instantanée (ISD) [112, 113, 114, 115] correspondant au déphasage provoqué par les perturbations issues du changement de moment électrique ou magnétique des ions actifs lors de leur excitation. Cet effet d'ISD peut être limité en réduisant la puissance d'excitation ou bien sa largeur spectrale. D'un autre côté, il est également possible de mesurer T_2 en découplant le système de certains processus en utilisant des techniques de découplage dynamique (discuté en II.2.3d). Cette technique est applicable pour les transitions de spin, mais reste très complexe pour les transitions optiques, car il faut pouvoir garder un contrôle de la phase de l'onde excitatrice, ce qui est difficile avec un laser.

1.5.3 Largeur inhomogène

On parle de largeur inhomogène lorsqu'on étudie un ensemble d'atomes. Des contraintes ou bien des défauts peuvent se trouver dans la matrice, introduisant localement des distorsions de la maille cristalline. Bien que les ions de terres rares soient peu sensibles à

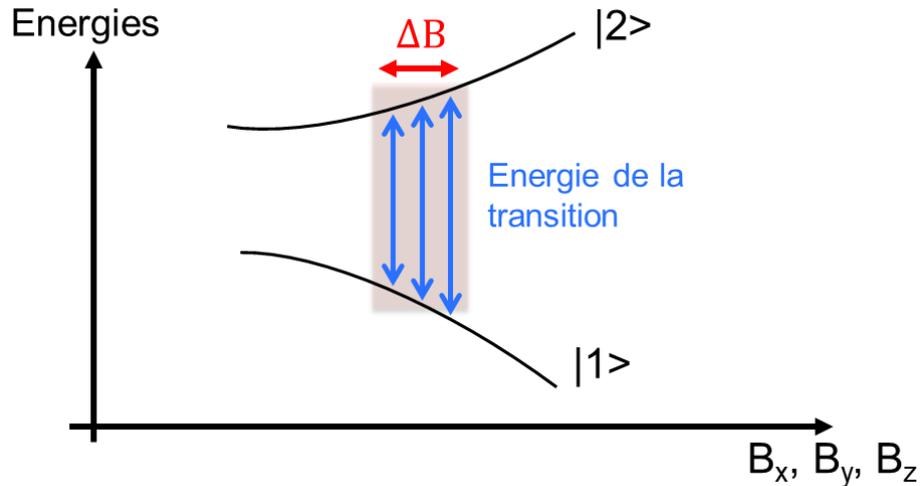


Fig. I.4 Effets d'une perturbation magnétique sur les niveaux d'énergies. L'énergie de la transition va fluctuer en fonction des gradients Zeeman.

leur environnement, ces distorsions locales vont changer très légèrement leurs énergies ce qui va causer des changements de fréquence dans les transitions optiques et de spin (voir figure I.5 B)). La largeur de la raie d'absorption d'un ensemble de terres rares va être reliée à la distribution des distorsions locales dans le cristal, c'est ce qu'on appelle la largeur inhomogène Γ_{inh} .

Les largeurs inhomogènes dépendent de beaucoup de facteurs. Elles peuvent varier de la dizaine de MHz [116, 117] à la centaine de GHz en fonction du matériau, de l'ion considéré, de la concentration en ion considéré et du site cristallographique. La largeur inhomogène dépend également de la quantité de défauts, du type de défaut et enfin de la sensibilité de l'ion considéré à ce type de défaut. Les conditions de croissance cristalline sont également très importantes, car elles déterminent la qualité du matériau, et donc sa quantité de défauts [118]. La forme de l'élargissement change en fonction du type de défaut, et de leur concentration. Ainsi un élargissement à cause de dislocations sera gaussien tandis qu'un élargissement à cause de défauts ponctuels isolés sera lorentzien [119, 120].

Dans le chapitre VI de ce manuscrit, nous verrons qu'il est possible d'influencer grandement les largeurs inhomogènes optiques et de spin en ajoutant un désordre contrôlé dans la matrice.

I.6 Interactions spin-phonons

Les vibrations du réseau peuvent causer des oscillations du champ électrique ou bien magnétique ressenties par les ions de terres rares, dont les niveaux d'énergies vont osciller. Des quanta d'énergies de vibrations (phonons) peuvent alors être absorbés ou bien émis par les ions de terres rares.

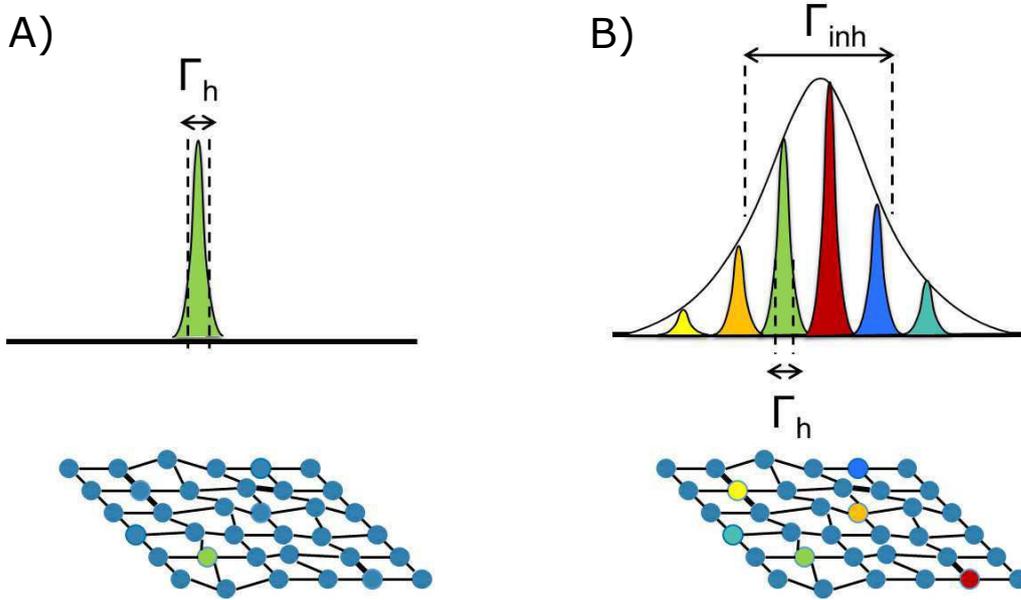


Fig. I.5 A) La largeur de la transition d'un ion unique correspond à sa largeur homogène, directement reliée au temps de cohérence. B) Le spectre d'absorption d'un ensemble d'ions va être élargi par la présence de défauts dans la matrice cristalline.

Ce paragraphe est volontairement détaillé afin de donner une explication claire et qualitative des processus spin-phonons agissant sur les ions Kramers aux basses températures. Le but est d'indiquer d'où viennent les équations que l'on voit très régulièrement dans les études portant sur le sujet, mais dont les origines sont rarement explicitées.

I.6.1 Absorption et émission d'un phonon : le processus direct

Ce paragraphe résume l'explication de ce processus expliqué dans [121, 108].

Imaginons un système à la température T_{sys} entouré d'un environnement à la température T_e . Cet environnement est en contact avec un réservoir thermique de capacité calorifique infinie à la température T_0 , de telle sorte que, à tout instant, $T_e = T_0$. Si nous considérons un système à deux niveaux de spins $|-\rangle$ et $|+\rangle$ séparés d'une énergie $\hbar\omega$, et $N_{|-\rangle}$ et $N_{|+\rangle}$ la population de ces niveaux, on peut écrire à l'équilibre :

$$0 = w_{\uparrow}N_{|-\rangle} - w_{\downarrow}N_{|+\rangle}$$

avec w_{\downarrow} et w_{\uparrow} correspondants aux probabilités de transitions d'un niveau à un autre par unité de temps par absorption ou émission d'un phonon d'énergie $\hbar\omega$. Ces probabilités peuvent être définies à partir des coefficients d'Einstein A et B ainsi que de la densité énergétique spectrale de rayonnement ρ_{em} par analogie avec un rayonnement électromagnétique :

$$w_{\uparrow} = B\rho_{em}$$

et

$$w_{\downarrow} = A + B\rho_{em} = B\rho_{em}\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_0}\right)$$

Si le système est initialement hors équilibre ($T_{sys} \neq T_0$), il va spontanément retourner à l'équilibre selon un taux de relaxation :

$$R = w_{\uparrow} + w_{\downarrow} = B\rho_{em}\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_0}\right) + 1\right) \quad (\text{I.5})$$

Selon la théorie de Bose-Einstein, la densité spectrale de population en phonons peut s'écrire :

$$n(\omega)d\omega = \frac{g(\omega)d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_0}\right) - 1} \quad (\text{I.6})$$

avec $g(\omega)$ qui représente la densité d'état de Debye dans un espace à trois dimensions⁴ :

$$g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad (\text{I.7})$$

v représente la vitesse $v = \omega/k$ et V le volume du système. On considère ici que la vitesse transversale et longitudinale des phonons est la même.

En combinant les équations (I.5), (I.6) et (I.7), on trouve un taux de relaxation :

$$R = B \frac{3\hbar\omega^3}{2\pi^2 v^3} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_0}\right) + 1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_0}\right) - 1} = B \frac{3\hbar\omega^3}{2\pi^2 v^3} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}\right) \quad (\text{I.8})$$

Du point de vue de la maille cristalline, la vibration du réseau crée un champ électrique oscillant qui, interagissant avec le couplage spin-orbite des ions, peut induire des transitions entre niveaux de spin [123, 124, 125, 126]. Le coefficient B correspond à cette probabilité de transition et peut s'exprimer grâce à la règle d'or de Fermi :

$$B = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle + | \mathcal{H}'_0 | - \rangle|^2 f(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \epsilon^2 |V^{(1)}|^2 f(\omega) \quad (\text{I.9})$$

où \mathcal{H}'_0 représente l'Hamiltonien de perturbation du système et $f(\omega)$ la forme de la raie. ϵ représente la déformation dynamique du réseau et $V^{(1)}$ le potentiel électrique au premier ordre créé par cette déformation. Cette probabilité est normalement nulle pour les

4. La température de Debye peut se calculer à partir de cette densité spectrale en connaissant la fréquence de Debye ω_D , qui correspond à la fréquence de coupure des phonons dans le matériau considéré:

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = 3N$$

On trouve alors la température de Debye :

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

Les valeurs de T_D pour Y_2SiO_5 sont calculées dans [46, 122].

niveaux Zeeman d'un ion Kramers. Cependant le champ magnétique mélange légèrement les niveaux de spins avec ceux d'autres niveaux de champ cristallin, rendant la transition partiellement autorisée. Pour considérer cet effet, il faut multiplier la probabilité de transition par le facteur $(\frac{\hbar\omega}{\Delta})^2$. Δ est la différence d'énergie entre les niveaux de champ cristallin.

En combinant les equations (I.8) et (I.9) et en intégrant sur l'ensemble des pulsations, on trouve :

$$R_D = \frac{3\hbar}{2\pi\rho v^5} \frac{1}{\Delta^2} |V^{(1)}|^2 \omega^5 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}\right) = \alpha_D g^3 B^5 \coth\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T_0}\right) \quad (\text{I.10})$$

On retrouve la formule utilisée fréquemment pour décrire le processus direct dans les ions de Kramers [45, 47, 90, 76]. Ici B représente le champ magnétique, α_D est une constante anisotropique qui dépend de l'orientation du champ magnétique. Cette anisotropie de α_D vient du fait que le mélange entre les niveaux change en fonction de l'orientation du champ magnétique.

Comme le montre l'équation (I.10), ce processus dépend à la fois de la température, de l'intensité du champ magnétique ainsi que de son orientation (g et α_D sont anisotropes).

Pour les systèmes qui auraient plus d'une transition de spin capable d'interagir directement avec les phonons, par exemple les isotopes ayant un spin nucléaire non nul, il est nécessaire de considérer les différentes transitions possibles ainsi que les mélanges entre les différentes fonctions d'ondes [127].

1.6.2 Processus à deux phonons résonants : le processus Orbach

Il existe également des processus de relaxation multi-phononiques qui peuvent être importants aux températures supérieures à 4-5 K pour les ions Kramers. Le premier de ces processus est appelé processus Orbach. Il consiste en l'absorption et l'émission spontanée de deux phonons résonants avec les transitions reliant les niveaux de spin du fondamental à un niveau de champ cristallin supérieur noté $|e\rangle$, comme le montre la figure I.6.

Supposons que l'atome soit initialement dans l'état $|-\rangle$. Il peut absorber un phonon d'énergie Δ_O pour se retrouver dans le niveau de champ cristallin supérieur $|e\rangle$. Cela est possible si Δ_O est plus petit que l'énergie maximale d'un phonon $\hbar\omega_D$. L'ion émet ensuite un phonon d'énergie $\Delta_O + \hbar\omega$ pour se retrouver dans $|+\rangle$. On peut donc écrire l'équation de population suivante, en supposant que les probabilités de transitions $|+\rangle \leftrightarrow |e\rangle$ et $|-\rangle \leftrightarrow |e\rangle$ soient les mêmes, valant $B\rho_{em}$:

$$\frac{d(n_+ - n_-)}{dt} = -B\rho_{em}(n_+ - n_-)$$

n_+ et n_- représentent les populations dans les niveaux $|+\rangle$ et $|-\rangle$. L'absorption et l'émission des phonons sont suffisamment proches pour que l'on admette que la population dans l'état excité n_e soit nulle.

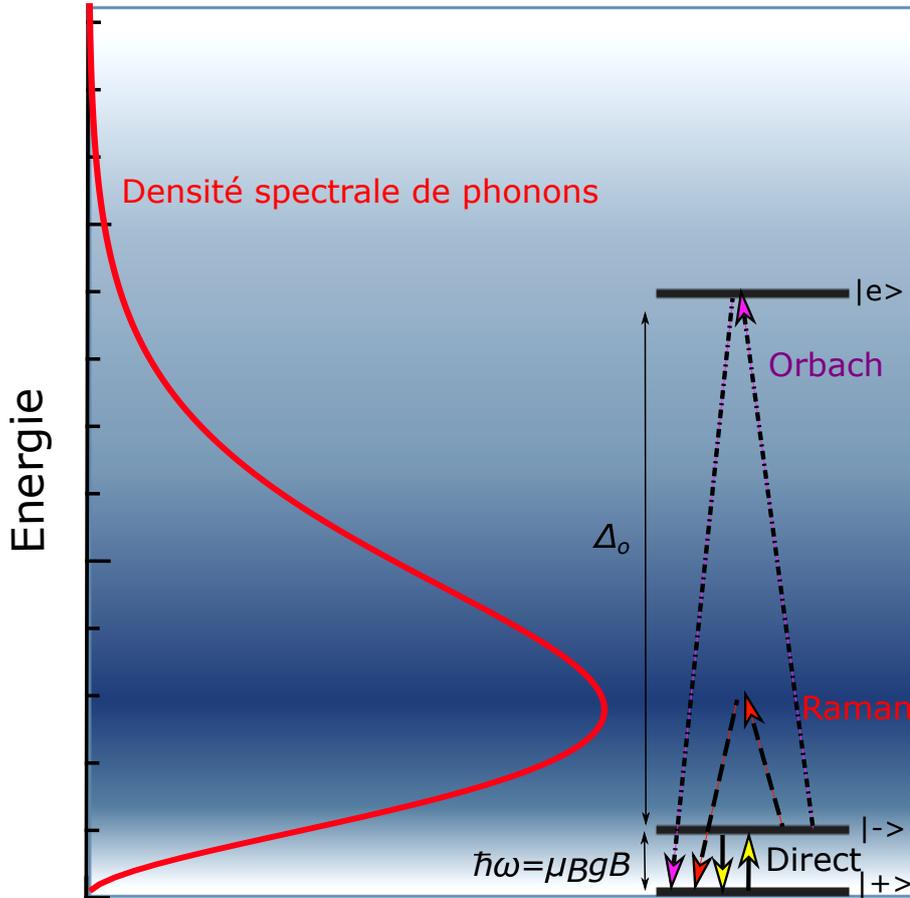


Fig. I.6 Schéma illustrant les différents processus spin-phonons (voir équation (I.6)). $|e\rangle$ représente un niveau de champ cristallin plus haut en énergie de Δ_0 par rapport à $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Sur la gauche, en rouge : variations caractéristiques de la densité spectrale de phonons en énergie. Flèches jaune : processus direct I.6.1, flèches rouges : processus Raman I.6.3, flèches violettes : processus Orbach I.6.2.

On trouve :

$$R_O = \frac{3}{2\pi\hbar^4\rho v^5} |V^{(1)}|^2 \Delta^3 \frac{1}{\exp(\frac{\Delta}{k_B T_0}) - 1} = \frac{\alpha_O}{\exp(\frac{\Delta}{k_B T_0}) - 1} \quad (\text{I.11})$$

Ce processus dépend exponentiellement de la température, mais il est indépendant de l'intensité du champ magnétique. En principe, puisque α_O dépend de Δ , cette constante devrait être anisotrope. Elle est cependant souvent considérée comme isotrope [122, 47, 76].

I.6.3 Processus à deux phonons non-résonants : le processus Raman

Un autre processus à deux phonons pouvant être important est le processus Raman. Lorsque la maille cristalline vibre à deux fréquences différentes, ω_1 et ω_2 , si la condition $\omega_2 - \omega_1 = \omega$ est satisfaite, alors le battement de vibration entre les deux phonons peut

induire une transition entre les niveaux de spin $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Les phonons mis en jeu ne sont pas en résonance avec une transition de l'ion de terre rare, c'est pourquoi on dit que ce phénomène est hors-résonance ou qu'il fait intervenir un niveau virtuel. L'énergie typique de ces phonons peut varier sur le continuum des énergies de phonons disponibles dans le matériau, et notamment dans la région correspondante au maximum de la densité de phonons en énergie (voir figure I.6).

Le taux de relaxation via ce processus peut s'exprimer de cette façon pour les ions Kramers :

$$R_R = \alpha'_R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B}\right)^2 T_0^7 + \alpha''_R T_0^9$$

Les deux composantes représentent les processus Raman au premier ordre et au second ordre pour les transitions de spin. La composante au premier ordre est souvent négligeable car $\hbar\omega \ll k_B T_0$, donc on simplifie à :

$$R_R = \alpha_R T_0^9 \quad (\text{I.12})$$

Ce processus est également très dépendant de la température.

1.6.4 Modélisation des processus spin-phonons pour les ions Kramers

Pour un ion Kramers, la contribution de l'ensemble des processus spin-phonons peut se modéliser en combinant les taux de relaxation des processus directs (I.10), Orbach (I.11) et Raman (I.12) tel que le taux de relaxation spin-phonons total soit de la forme :

$$R_{SLR} = \alpha_D g^3 B^5 \coth\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T_0}\right) + \alpha_O \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta_O}{k_B T_0}\right) - 1} + \alpha_R T_0^9 \quad (\text{I.13})$$

Le processus direct est en général le processus dominant à basse température, ayant une dépendance linéaire. Les deux autres processus possèdent une dépendance bien plus grande avec la température, comme le montre la figure I.7. Comme nous allons le voir dans le chapitre IV, il est possible d'observer de très clairs changements en fonction de l'orientation du champ magnétique si le tenseur g est très anisotrope. Le processus Orbach ne peut être important que si $\frac{\Delta_O}{k_B} < T_D$, c'est-à-dire que les phonons intervenant peuvent exister dans la matrice considérée. Le processus Raman domine aux températures supérieures à 8 K.

La mesure des variations du taux de relaxation R_{SLR} en fonction de la température permet de comprendre quels sont les processus spin-phonons dominants. Pour ce faire, ces variations expérimentales sont comparées à une équation du type (I.13). On arrive alors à ajuster les coefficients α_D , α_O et α_R . Cependant, cette équation ne donne parfois des résultats corrects qu'en considérant des valeurs de Δ_O bien en dessous de celles attendues [128, 30, 90]. Il est alors possible d'utiliser un modèle plus général combinant les processus à deux phonons Orbach et Raman. Ce modèle prend en compte l'énergie de phonon maximale $k_B \theta_D$ théorique du cristal ainsi qu'une valeur empirique $k_B \theta_E$ que l'on peut évaluer par spectroscopie optique [129, 130]. On utilise alors l'équation :

$$R_{spin-phonons} = \alpha_D g^3 B^5 \coth\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T_0}\right) + \alpha_R \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{q^8 e^{-\frac{\theta_D}{T} \sin q} dq}{(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T} \sin q})^2 (\theta_E^2 - \theta_D^2 \sin^2 q)^2} \quad (\text{I.14})$$

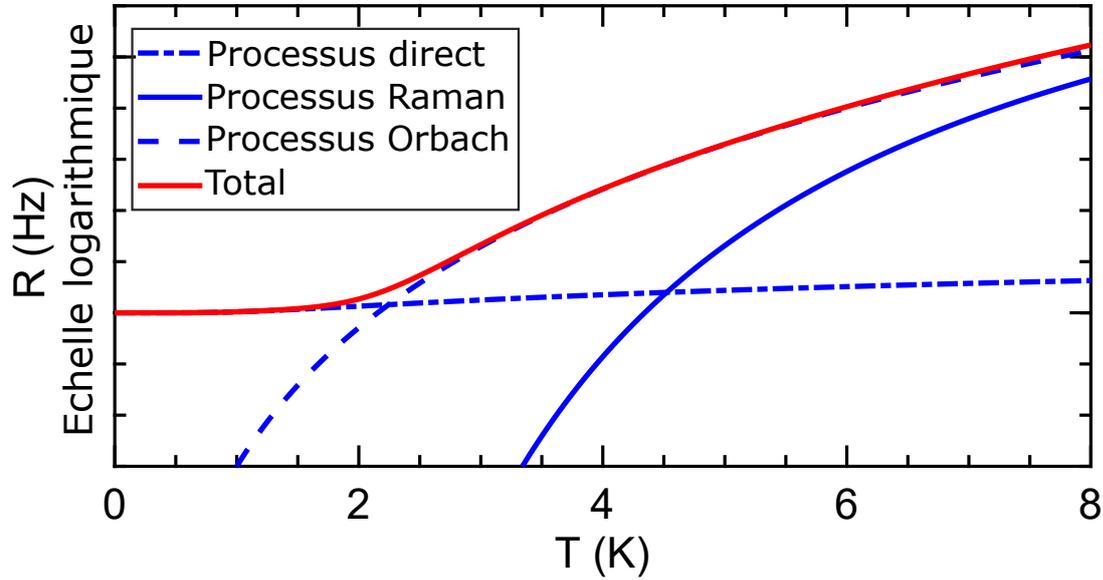


Fig. I.7 Variations typiques en température des taux de relaxation des différents processus spin-phonons agissant à basses températures pour les ions Kramers. Seul le temps de relaxation du processus direct dépend du champ magnétique et du facteur g effectif (voir équation (I.10)).

D'autres processus peuvent également changer les variations en température des taux de relaxation spin-phonons, tel que l'effet de *phonon bottleneck* [131] qui consiste en une saturation du flux de phonons dans la matrice. Cela peut arriver notamment lorsque le réservoir thermique en contact avec l'échantillon n'arrive pas à le maintenir à l'équilibre thermique.

I.7 Interactions spin-spin

Pour plus de détail sur ces processus, se référer à [132, 133, 134, 135].

Les interactions dipôle-dipôle magnétiques entre deux spins A et B sont décrites par l'Hamiltonien suivant :

$$\mathbf{H}_{\text{int}} = \frac{\mu^A \mu^B}{R^3} - \frac{3(\mu^A \cdot \mathbf{R})(\mu^B \cdot \mathbf{R})}{R^5}$$

Où μ^A et μ^B représentent respectivement le moment magnétique des spins A et B et \mathbf{R} le vecteur distance reliant A et B. Dans le cas des ions de terres rares paramagnétiques, on a $\mu^A = \mu_B \mathbf{g}_A \cdot \mathbf{S}_A$ et $\mu^B = \mu_B \mathbf{g}_B \cdot \mathbf{S}_B$. Les termes \mathbf{g}_A et \mathbf{g}_B représentent les tenseurs g des spins A et B respectivement. On a donc :

$$\mathbf{H}_{\text{int}} = \mu_B^2 \mathbf{g}_A \cdot \mathbf{g}_B \left(\frac{\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B}{R^3} - \frac{3(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{R})(\mathbf{S}_B \cdot \mathbf{R})}{R^5} \right)$$

Le développement de cet Hamiltonien va donner une série de six termes fonctions de $\mathbf{S}_{A,x}$, $\mathbf{S}_{A,y}$, $\mathbf{S}_{A,z}$, $\mathbf{S}_{B,x}$, $\mathbf{S}_{B,y}$ et $\mathbf{S}_{B,z}$. Parmi ces six termes, deux vont prendre une importance prépondérante par rapports aux autres.

Nous allons maintenant considérer que les deux ions sont identiques, et donc les deux tenseurs g sont parallèles, même si nous distinguerons toujours A et B . Cette hypothèse permet de simplifier grandement le calcul.

Le premier de ces deux termes dominant est un terme statique, qui va causer un léger changement dans la position des niveaux en énergie :

$$\mathbf{H}_{\text{int},0} = \frac{\mu_B^2 g_A g_B \mathbf{S}_{A,z} \mathbf{S}_{B,z} (1 - 3\cos(\theta)^2)}{R^3}$$

où θ correspond à l'angle entre le champ magnétique et la direction joignant les deux spins. Dans le cas où ces spins sont disposés aléatoirement dans la matrice cristalline, il est possible de calculer la largeur dipolaire à mi-hauteur $\Delta\omega_{1/2,A-B}$ des spins A provoquée par l'interaction avec les spins B , c'est-à-dire la variation moyenne en fréquence que va créer un changement d'état m_S des spins B sur un spin A :

$$\Delta\omega_{1/2,A-B} = \frac{2\pi^2 \mu_0 \mu_B^2 g_A g_B n_B}{9\sqrt{3}h} \quad (\text{I.15})$$

où n_B représente la concentration volumique en spins B et g_A et g_B sont les facteurs g effectifs des spins A et B pour l'orientation du champ magnétique considérée. Cette formule est une approximation car elle ne prend pas en compte les effets d'anisotropie des tenseurs g .

Dans le cas où les fréquences de Larmor des spins A et B sont relativement proches, un deuxième terme doit être considéré dans \mathbf{H}_{int} . Il consiste en un terme d'échange d'énergie par relaxation croisée :

$$\mathbf{H}_{\text{int,ech}} = \frac{\mu_B^2 g_A g_B (1 - 3\cos(\theta)^2) (\mathbf{S}_A^- \cdot \mathbf{S}_B^+ + \mathbf{S}_A^+ \cdot \mathbf{S}_B^-)}{R^3}$$

Ce terme permet de calculer le taux de relaxations croisées entre les spins A et les spins B : c'est-à-dire le taux de flip-flops $R_{\text{ff},A-B}$ entre les spins A et les spins B .

Pour cela nous allons reprendre la même condition que précédemment : c'est-à-dire que les ions A et B sont de la même espèce. Ici cette considération est légitime car seuls les spins de la même espèce ont des énergies de transition suffisamment proches pour pouvoir échanger de l'énergie de cette façon.

$R_{\text{ff},A-B}$ sera donc appelé $R_{\text{ff},A}$. Il est possible de calculer un taux de relaxation simplifié ne tenant pas compte des effets d'anisotropie des tenseurs g . Cette approximation donne des résultats relativement proches des expériences [135, 47] :

$$R_{\text{ff},A} = \frac{2\pi(\Delta\omega_{1/2,A})^2}{\Gamma_{\text{inh,spin},A}} \text{sech}\left(\frac{\mu_B g_A B}{2k_B T}\right)^2$$

où $\Gamma_{inh,spin}$ est la largeur inhomogène des spins A. Le terme en sécante hyperbolique tient compte du fait qu'aux basses températures, il peut y avoir une grande partie de la population dans un seul niveau, ce qui réduit la probabilité de flip-flop. $R_{ff,A}$ est également très dépendant de l'orientation du champ magnétique car il dépend du facteur g effectif à la puissance 4. Il dépend également de la concentration en ions A.

I.8 Transitions d'horloges : ZEFOZ

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.5.2, le temps de cohérence des ions de terres rares est limité à la fois par des effets de relaxation de population et à des effets de pur déphasage. Les effets de déphasage sont dus aux relaxations des ions environnants créant des perturbations électriques ou magnétiques. L'impact sur la cohérence va notamment dépendre de la sensibilité de l'ion de terre rare à ce type de perturbations. Cette sensibilité est chiffrée par les gradients Zeeman au premier et au second ordre comme le montre l'équation (I.4).

Pour certaines espèces possédant un spin nucléaire non nul, il est possible de trouver des régions dans lesquelles certaines transitions sont insensibles au premier ordre aux fluctuations de champ magnétique, c'est-à-dire que l'on a $\mathbf{S}_1 = \mathbf{0}$ (dans toutes les directions, le coefficient Zeeman est nul au premier ordre). Ces régions correspondent à des endroits où l'on a une structure type "anti-croisement", comme le montre la figure I.8. Ces points sont appelés ZEFOZ pour ZERo First Order Zeeman. À ces points ZEFOZ on s'attend donc à ce que Γ_ϕ , la contribution due au déphasage⁵ dans le temps de cohérence, soit fortement réduite.

Des points ZEFOZ ont été trouvés dans plusieurs matériaux contenant des ions non-Kramers, et ont montré une augmentation très claire de la cohérence des transitions de spin nucléaire concernées. C'est par exemple le cas de Y_2SiO_5 dopé au Pr^{3+} [136] pour lequel un T_2 de 82 ms a été mesuré ou bien dopé à l' Eu^{3+} [41] (T_2 de 47 s) ou encore $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ dopé au Pr^{3+} [42] pour lequel un T_2 de 158 ms a été mesuré.

En ce qui concerne les ions Kramers, quelques points ZEFOZ ont été trouvés dans $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ mais aucune mesure n'a été réalisée [70].

5. Déphasage dû aux perturbations magnétiques, la source prédominante de déphasage pour les ions Kramers du fait de leur grand moment magnétique.

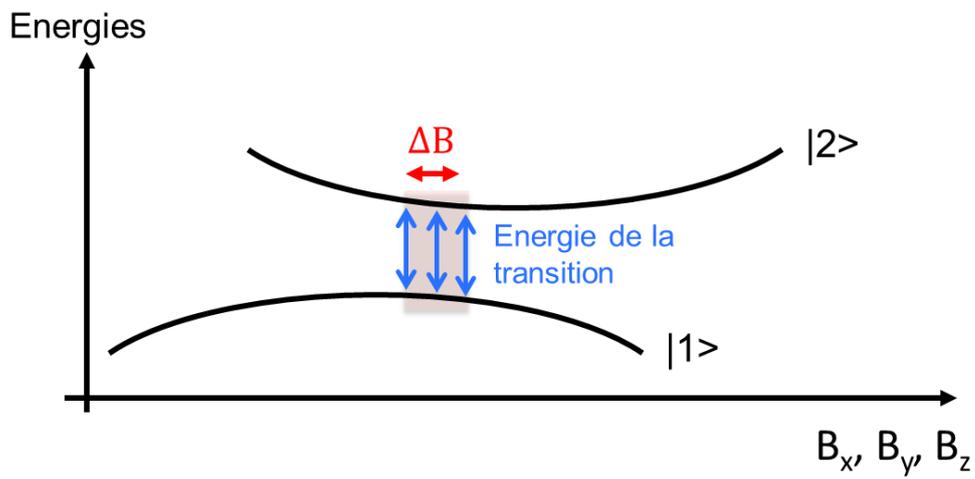


Fig. I.8 Effets d'une perturbation magnétique sur les niveaux d'énergie au niveau d'un point ZEFOZ. Le gradient Zeeman est nul au premier ordre.

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux et matériaux

II.1 Spectroscopie optique haute résolution

Les terres rares dans des matrices cristallines présentent des raies optiques fines à basse température (de l'ordre du GHz en général) [31]. Afin de pouvoir mesurer correctement leur spectre d'absorption, ou effectuer des mesures de creusement de trous spectraux (voir II.1.6), il est nécessaire d'utiliser des lasers dont la largeur spectrale est bien inférieure aux largeurs des raies étudiées, d'où le terme de "haute résolution" [101, 137, 28].

II.1.1 Caractéristiques du laser

La majorité des expériences optiques décrites dans ce manuscrit ont été réalisées avec une diode laser *Toptica DL100* à faible largeur spectrale. Les caractéristiques principales du laser sont répertoriées dans le tableau II.1.

La diode émettrice est pompée électriquement et stabilisée en température par un boîtier de contrôle. Via ce module, il est possible d'utiliser une source de tension pour moduler l'amplitude de l'intensité du courant envoyé dans la diode. La cavité laser est constituée d'un réseau de diffraction qui réfléchit sélectivement la longueur d'onde d'émission désirée. Il est possible de changer cette longueur d'onde de manière grossière en tournant légèrement le réseau à l'aide d'une vis, ou bien de la faire varier plus finement en appliquant une tension sur une céramique piézoélectrique placée derrière le réseau.

Longueur d'onde centrale	970 nm
Accordabilité	915 - 990 nm
Largeur spectrale instantannée	≈ 1 MHz
Jitter estimé	< 5 MHz sur 1 ms
Largeur du faisceau gaussien	3 mm en sortie de laser
Scan maximum sans saut de mode	≈ 15 GHz

Tableau II.1 – Caractéristiques principales du laser Toptica DL 100.

II.1.2 Cryogénie

La plupart des mesures sont effectuées entre 3 K et 15 K. Pour arriver à ces températures, l'échantillon est placé dans un cryostat. Plusieurs types de cryostats existent, et trois d'entre eux ont été utilisés dans ces travaux :

1. La plupart des mesures ont été effectuées dans un cryostat dans lequel l'échantillon est directement immergé dans un réservoir d'hélium liquide. De façon à éviter les bulles dues à l'ébullition du liquide, cette enceinte est pompée aux alentours de 30 mBar. À ces pressions (< 45 mBar), l'hélium liquide est dans un état super-critique et sa viscosité devient nulle. Dans cet état, la température peut être contrôlée grâce à la pression. Le réservoir d'hélium liquide est entouré d'une enceinte pompée à vide ($\approx 10^{-7}$ mBar) dans laquelle est imbriquée une autre enceinte remplie d'azote liquide (température d'ébullition 77 K) qui fait bouclier thermique vis-à-vis de l'extérieur. Ce cryostat ne permet pas des mesures à températures au dessus de 2.1 K car l'hélium n'est plus dans un état superfluide.
2. Un autre cryostat *Janis Research SVT200* à hélium liquide a également été utilisé. Ce cryostat permet des mesures sur une plus grande gamme de températures. Dans celui-ci, le réservoir d'hélium liquide et la chambre dans laquelle est placée l'échantillon sont séparés et reliés par une vanne pointeau permettant un contrôle sur le flux d'hélium injecté. L'échantillon peut donc être immergé dans l'hélium sous forme gazeux et la température est contrôlée par une sonde et des résistances reliées à un contrôleur *LakeShore 331*.

L'inconvénient principal des deux cryostats décrits ci-dessus est que l'hélium évaporé n'est pas récupéré. Il est cependant possible d'installer des systèmes de récupération de l'hélium gazeux. Avant chaque séance d'expérience, il faut transférer manuellement l'hélium liquide dans le cryostat.

3. Le dernier cryostat utilisé est un cryostat en circuit fermé dont le refroidissement se fait grâce à un compresseur et un détendeur, de la même façon qu'un réfrigérateur. Le gaz caloporteur est de l'hélium. L'enceinte est pompée à un vide modéré (10^{-4} mBar). La réfrigération se fait sur un doigt froid sur lequel est placé l'échantillon, thermalisé grâce à de la laque d'argent ou bien du scotch de cuivre. Malgré cela, il est parfois difficile de thermaliser correctement l'échantillon quand il absorbe beaucoup de puissance laser.

II.1.3 Génération et contrôle des impulsions optiques

Les travaux présentés dans les chapitres III et V nécessitent la génération de séquences de pulses lasers à différentes intensités. Il faut aussi assurer un contrôle précis sur la fréquence du laser afin de sélectionner la transition ou bien la région de la raie inhomogène avec laquelle on désire interagir. Le circuit de génération des pulses optiques ainsi que le contrôle de leur intensité sont communs à la plupart des expériences réalisées et sont présentés sur les figures II.1 et II.2. À la sortie du laser, le faisceau passe à travers un isolateur optique (*Thorlabs IO-5-980-VLP*) afin d'éviter toute réflexion dans le laser qui le rendrait instable. Une lame demi-onde tourne la polarisation du laser de façon à la rendre verticale. Une série de deux lentilles ont pour fonction de réduire la taille du faisceau par 3, afin de produire un faisceau collimaté de 1 mm de diamètre que l'on va diriger

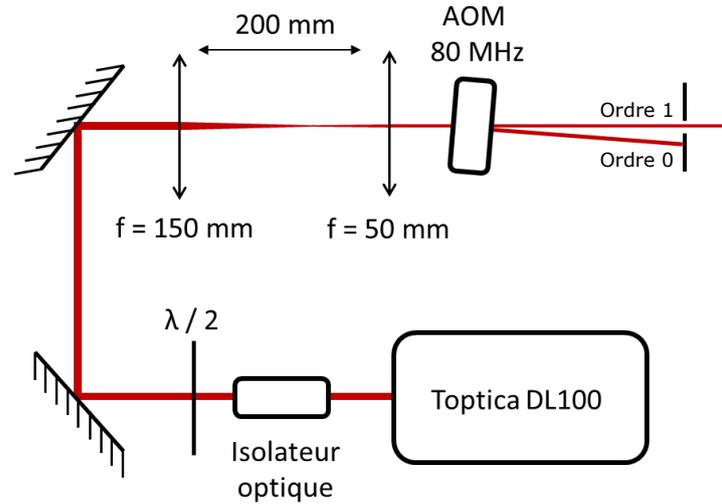


Fig. II.1 Circuit optique pour la génération de pulses optiques.

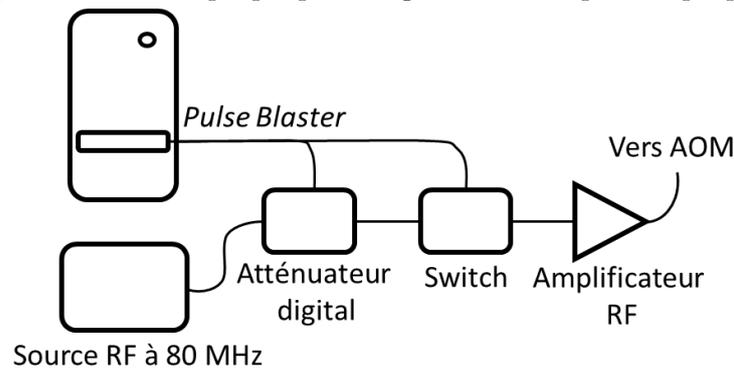


Fig. II.2 Circuit électronique pour la génération de pulses optiques.

dans un modulateur acousto-optique. À la sortie de celui-ci, une ouverture laisse passer uniquement l'ordre 1 (l'ordre 0 est stoppé). Les pulses optiques sont créés via des pulses radio-fréquences à 80 MHz injectés dans l'AOM et la puissance laser est contrôlée par l'intensité des pulses radio-fréquence. Ces pulses RF sont créés à partir d'une source à 80 MHz suivie d'un atténuateur digital dont le contrôle se fait via 8-bits TTL. Un switch RF contrôlé par des pulses TTL permet un découpage de cette onde RF continue en pulses. Enfin, les pulses sont amplifiés afin d'être envoyés dans l'AOM. La génération des pulses TTL se fait via une carte *Pulse Blaster PB24* contrôlée par ordinateur. Le taux de réjection théorique de l'AOM est de 33 dB, ce qui laisse passer un petit pourcentage de lumière en permanence. Dans certaines expériences, afin d'éviter d'être gêné par cette lumière parasite, un second AOM est placé en aval en opposition (ordre -1 passant) afin de doubler ce taux de réjection.

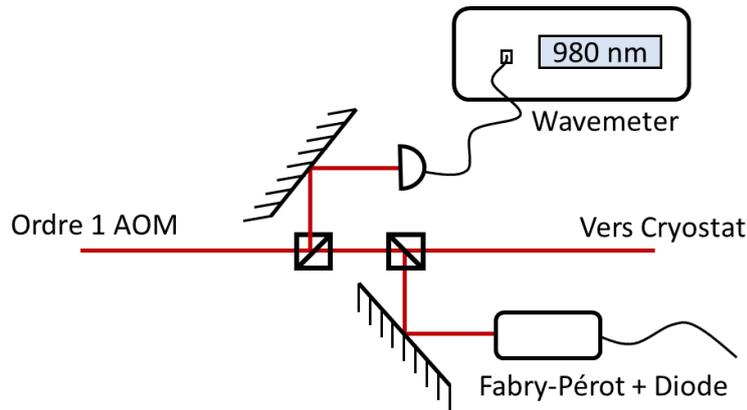


Fig. II.3 Circuit optique pour le contrôle de la fréquence du laser et la calibration des scans.

II.1.4 Contrôle de la fréquence et des scans du lasers

Lors des mesures, il faut garder un contrôle très précis de la fréquence du laser. Pour cela on utilise un wavemeter *Burleigh WA-110* fibré qui mesure la fréquence du laser à 100 MHz de résolution. Lorsque le laser est scanné, la calibration des spectres en fréquence est possible grâce à un interféromètre de Fabry-Pérot *Toptica FPI 100* de 1 GHz d'intervalle spectral libre couplé à une diode. Le schéma du montage est montré figure II.3. Le laser est scanné en appliquant un voltage sinusoïdal (en général d'une fréquence de 100 Hz) sur la céramique piezo-électrique du réseau du laser. Une fonction triangle est à éviter car la céramique réagit mal aux changements brusques de tensions, et crée des petites oscillations de fréquence ou bien des hysteresis incontrôlées.

II.1.5 Détection

La mesure de la transmission à travers l'échantillon se fait via une diode de mesure *Thorlabs PDB150A*. Une diode de référence en amont du cryostat peut également être utilisée si besoin. Pour contrôler la polarisation de la lumière traversant l'échantillon, une lame demi-onde est placée devant le cryostat. Une paire de lentille de focale 100 mm peut éventuellement être placée en amont et en aval du cryostat afin de focaliser le laser dans l'échantillon. La figure II.4 montre ce circuit optique de détection.

II.1.6 Creusement de trous spectraux

Le creusement de trous spectraux correspond à un stockage d'une section de population de la largeur inhomogène optique dans un ou plusieurs autres niveaux que celui correspondant à l'équilibre thermique. Ces niveaux de stockage peuvent être des niveaux de spin électroniques, nucléaires, l'état excité optique ou bien dans un autre niveau métastable issu de la relaxation à partir de celui-ci.

À l'équilibre thermique, aux alentours de 2 K, si le champ magnétique n'est pas trop

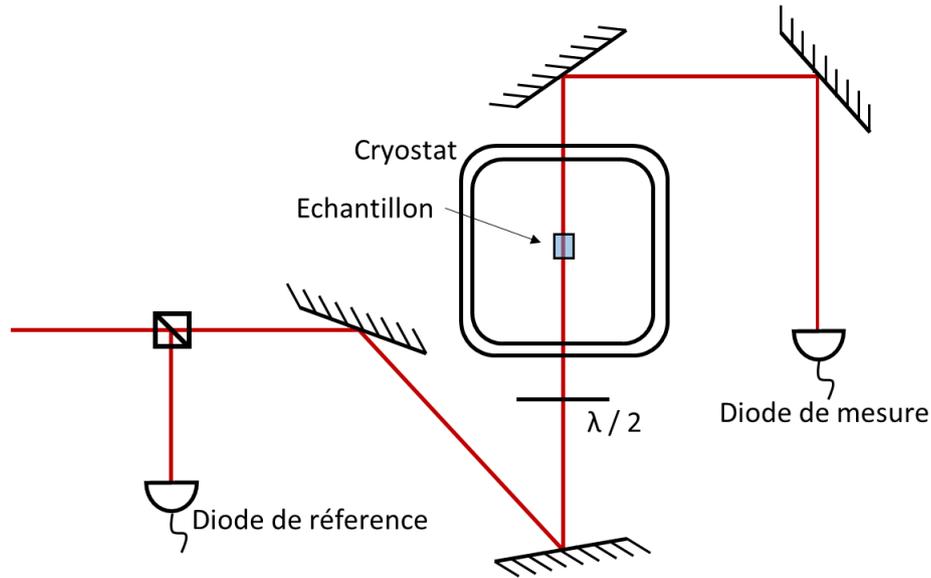


Fig. II.4 Circuit optique de détection.

intense, l'écart d'énergie entre les niveaux de spin est généralement suffisamment petit pour que la population y soit équitablement distribuée. Un laser résonant avec une transition optique va transférer la population résonante de l'état fondamental vers l'état excité. Depuis cet état excité, la population va relaxer avec une certaine probabilité dans chacun des niveaux de spin de l'état fondamental. Si la relaxation entre les niveaux de l'état fondamental est plus lente que le pompage optique, alors l'état fondamental résonant avec le laser va se vider après un certain temps de pompage. En scannant le laser autour de cette position dite de brûlage, il est possible de voir une région où la transmission est relativement plus importante car la population résonante y est localement réduite par rapport à celle à l'équilibre. Cette structure s'appelle un trou spectral. Cette situation est montrée sur la figure II.5 par une flèche rouge. Pour la classe des ions résonants avec le laser, les autres états du fondamental vont être relativement un peu plus peuplés qu'à l'équilibre, ce qui rendra les transitions optiques reliant ces niveaux à un niveau de l'état excité plus absorbantes. Ces structures sont appelées anti-trous, et sont montrées par des flèches bleues sur la figure II.5. Les transitions optiques reliant le niveau fondamental pompé par le laser aux autres niveaux optiques de l'état excité vont avoir une absorption relativement plus faible, formant des structures appelées trous latéraux.

Lorsque la largeur inhomogène des transitions optiques est du même ordre de grandeur que l'écart fréquentiel entre les différentes transitions, ce qui est le cas pour $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dans la figure II.5, les différentes transitions optiques se superposent. Le creusement de trou spectral va donc s'effectuer sur une région différente par rapport au centre de chaque transition optique et le pompage va s'effectuer sur différentes classes d'ions comme le montre le schéma d'énergie de la figure II.5. Pour un système dans lequel il y a deux niveaux dans l'état fondamental et deux niveaux dans l'état excité, comme Yb^{3+} (isotopes $I=0$) dans Y_2SiO_5 , il existe 4 classes différentes. On va donc avoir un trou latéral et trois

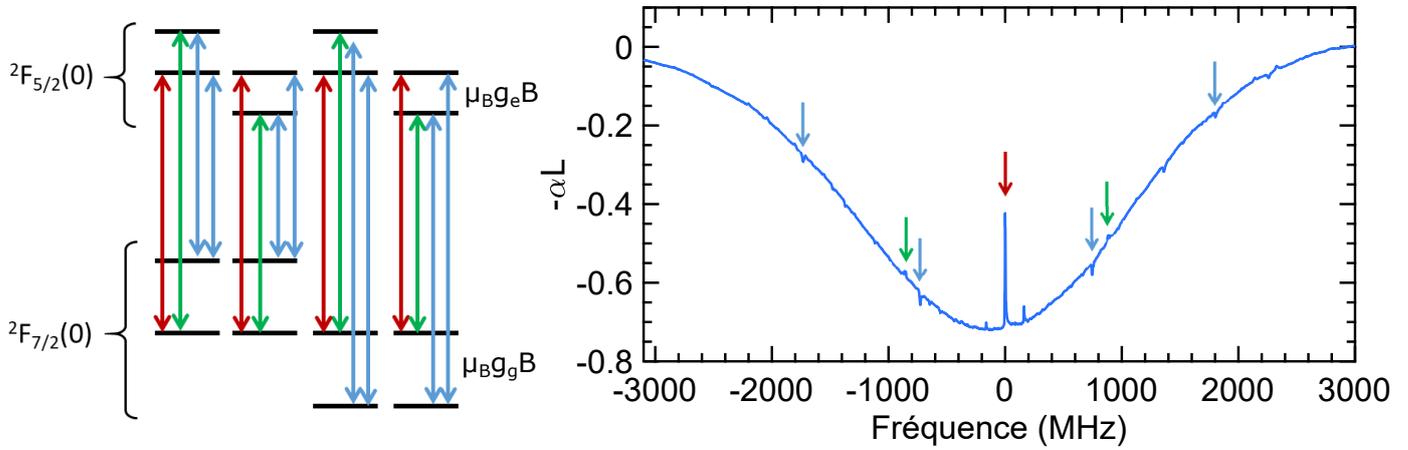


Fig. II.5 Gauche : Schéma des niveaux des différentes classes d'ions résonantes avec le laser pour $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ (isotopes $I=0$). Rouge : transition pompée par le laser créant le trou principal. Vert : trous latéraux. Bleu : Anti-trous latéraux. Droite : Spectre de transmission de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ (site 1) pris 6 ms après un pulse de pompage d'une durée de 1 s en position 0 MHz sur le spectre et sous un champ magnétique de 17 mT selon l'axe D_1 . La température est de 2.5 K.

anti-trous latéraux de chaque côté du trou central. Sur la figure II.5, on ne voit que deux anti-trous latéraux. Les deux anti-trous les plus écartés sont hors du spectre. Les autres trous visibles sur le spectre correspondent aux isotopes $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ou $^{173}\text{Yb}^{3+}$ qui ont une structure d'énergie différente. Le nombre d'anti-trous et de trous latéraux augmente très rapidement avec le nombre de niveaux dans la structure hyperfine [138, 101].

Le creusement de trou spectral est un moyen efficace pour déterminer la structure hyperfine d'un ion qui ne peut pas être visible directement à cause de l'élargissement inhomogène des raies [139, 140].

La dynamique des trous et antitrous spectraux peut également donner des informations sur les relaxations que subissent les ions. Tout d'abord, la largeur d'un trou spectral est supérieure ou égale à deux fois la largeur homogène de la transition optique sondée [91]. La largeur d'un trou spectral peut donc être utilisée pour mesurer Γ_h si $\Gamma_h \gg \Gamma_{laser}$. Si le système subit de la diffusion spectrale, il est possible de voir le trou s'élargir au cours du temps. Le temps de vie d'un trou spectral donne également une information sur la relaxation des niveaux hyperfins [76, 77, 44]. En effet, si les niveaux hyperfins relaxent et retournent à l'équilibre, les structures de trous et anti-trous disparaissent.

II.1.7 Echos de photons

L'écho de photon permet de mesurer la largeur homogène d'une transition de spin sans que la largeur spectrale du laser soit nécessairement inférieure à celle-ci. Le phénomène d'écho de photon est très semblable au phénomène d'écho de spin qui sera discuté en détail dans le paragraphe a), à la différence qu'il n'est pas dû à une refocalisation des moments magnétiques, mais à une refocalisation des moments électriques des ions. L'écho

de photon va pouvoir se détecter optiquement car il consiste en un pulse d'émission de lumière. De la même façon que l'écho de spin, l'écho de photon va se produire lorsque deux pulses d'excitation sont envoyés sur le système. Le premier pulse (pulse $\pi/2$) crée un état de superposition entre l'état fondamental et l'état excité. Le second pulse (pulse π) est envoyé après un délai τ durant lequel les ions vont accumuler une phase relative les uns par rapports aux autres du fait de l'élargissement inhomogène. Le pulse π va inverser ces phases relatives entre les différents ions qui vont se retrouver en phase après un nouveau délai τ . Cette refocalisation va induire une polarisation macroscopique dont la résultante va être l'émission d'un pulse de lumière : l'écho de photon.

De la même façon qu'en spectroscopie RMN et RPE, il est possible d'effectuer des séquences d'écho trois pulses (écho stimulé, voir paragraphe c)) afin d'étudier les temps caractéristiques des phénomènes de décohérence agissant sur le système et créant de la diffusion spectrale. En revanche, il est difficile de réaliser du découplage dynamique (voir paragraphe d)) car le contrôle de la phase de l'onde lumineuse est délicat.

II.2 Spectroscopie RPE

Cette section n'est qu'une introduction à la résonance paramagnétique électronique. Pour plus de détails, se référer aux ouvrages de référence : [107, 108, 109].

II.2.1 Introduction

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique de spectroscopie, qui, comme la résonance magnétique nucléaire (RMN), utilise des champs magnétiques pour interagir avec des transitions de spin. Alors que la RMN utilise des transitions de spin nucléaires présentes chez certains isotopes, comme par exemple celles du proton 1H , la RPE agit sur les spins électroniques. Cette technique a été découverte au même moment de façon indépendante en 1944 à Kazan (Russie) par Yevgeny Zavoisky et à l'Université d'Oxford (Angleterre) par Brebis Bleaney.

Pour qu'un échantillon puisse être étudié par RPE, il faut qu'il contienne des spins électroniques. Ces spins électroniques peuvent exister sous forme d'électrons non appariés. C'est le cas par exemple pour les radicaux, comme le marqueur Nytroxide ($S=1/2$), qui, greffé à une molécule, fait office de sonde paramagnétique. Les spins électroniques peuvent également provenir de métaux de transition comme dans le rubis, où les atomes de chrome (+III) possèdent un spin électronique $S=3/2$, ou bien d'ions de terres rares paramagnétiques comme nous allons l'étudier ici. La RPE a une très grande sensibilité, permettant de détecter des espèces paramagnétiques à des concentrations inférieures au ppm.

Récemment, avec l'avancée des technologies quantiques dans le domaine micro-onde, l'utilisation de la RPE est devenue courante pour étudier les dynamiques des transitions de spins électroniques [141, 142]. La RPE est capable de manipuler des qubits afin de réaliser des opérations logiques, et faire du traitement quantique de l'information [143, 144]. Des dopants donneurs d'électrons dans le silicium ont particulièrement été étudiés, car

leurs propriétés sont propices à ce genre d'applications [145, 146]. D'autres systèmes tels que les centres colorés dans le diamant, possédant des spin électroniques, sont également beaucoup étudiés par RPE [147]. Enfin, les ions de terres rares paramagnétiques (ions Kramers) font aussi l'objet d'un grand nombre d'études pour ces applications [148, 30, 110].

Un spectromètre RPE est composé de :

1. Une source de champ magnétique variable, qui consiste souvent en un électro-aimant. L'intensité du champ magnétique créé est contrôlée par l'intensité du courant injecté dans les bobines.
2. Une source micro-ondes stable et de fréquence fixe. La RPE travaille à fréquence constante. Il existe plusieurs gammes de fréquences disponibles appelées bandes : bande X ≈ 9.7 GHz, bande Q ≈ 35 GHz, bande S ≈ 4 GHz. Ces sources étaient souvent constituées d'un klystron. Aujourd'hui ce sont des diodes à transfert d'électrons qui génèrent l'onde électromagnétique à la fréquence désirée. Des amplificateurs faibles bruits sont utilisés pour augmenter la puissance micro-onde.
3. À chaque bande, correspond une cavité micro-onde de taille et de géométrie différente dans laquelle on place l'échantillon. Cette cavité permet d'augmenter le couplage aux micro-ondes en concentrant le champ électromagnétique dans certains points particuliers. Cela a pour effet d'exalter la résonance de spin lorsque la fréquence est la même que celle de la cavité. Il existe des cavités capables de travailler à quelques Kelvins et également des cavités permettant un accès optique pour faire passer un faisceau laser au travers de l'échantillon et effectuer des mesures de spectroscopie optique combinées à une excitation micro-onde.
4. La détection est réalisée par une diode de détection micro-onde. En RPE continue, la mesure se fait souvent par détection synchrone. Cela permet d'augmenter la sensibilité et permet une mesure dépendante de la phase relative entre l'onde arrivant de la cavité et un oscillateur local venant directement de la source micro-onde. Pour cela, on introduit un courant de modulation typiquement de l'ordre de la centaine de kHz dans l'électro-aimant. À ces fréquences, le bruit en $1/f$ est bien moins important qu'en mesure continue. Le signal acquis est proportionnel à la dérivée du signal d'absorption. En RPE pulsée, la détection se fait de manière hétérodyne sans modulation de champ.
5. Le tout est monté comme sur la figure II.6 avec des guides d'ondes micro-onde et des circulateurs de façon à ce que l'onde réfléchi par la cavité ne revienne pas dans l'amplificateur, mais aille dans la diode de détection avant d'être absorbé par une charge 50Ω .

II.2.2 RPE continue

Dans la suite de ce paragraphe nous ne parlerons que d'atomes dont le moment angulaire total \mathbf{J} est réduit à un moment angulaire de spin électronique effectif $\tilde{\mathbf{S}}$ (ici $S = 1/2$, voir I.4) et parfois, un moment angulaire de spin nucléaire \mathbf{I} .

Si un spin est placé dans un champ magnétique statique \mathbf{B} pointant selon un axe que l'on définit comme étant z , l'interaction entre son moment magnétique et le champ est

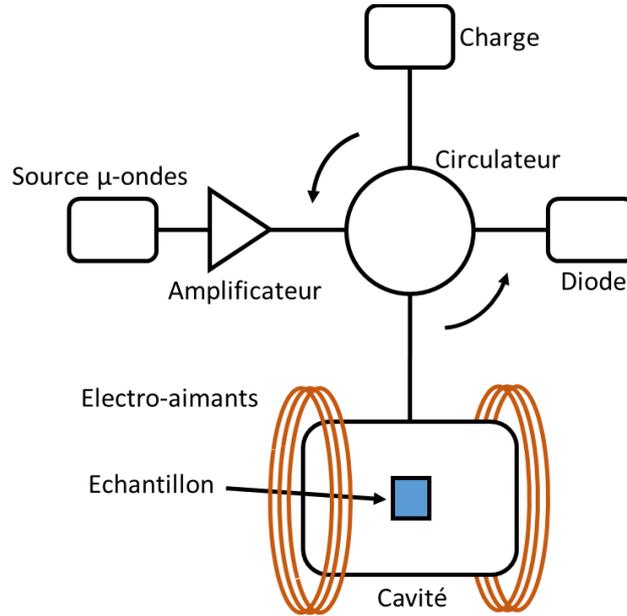


Fig. II.6 Schéma d'un spectromètre RPE standard.

donnée par l'Hamiltonien Zeeman:

$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mu_B g B \mathbf{S}_z$$

Où g représente le facteur gyromagnétique effectif. $m_S = \pm 1/2$ est le nombre quantique associé à \mathbf{S} . C'est également la valeur propre de l'opérateur \mathbf{S}_z . On trouve alors les niveaux d'énergie :

$$E_{\pm} = \mu_B g B \langle \pm \frac{1}{2} | \mathbf{S}_z | \pm \frac{1}{2} \rangle = \mp \frac{1}{2} \mu_B g B$$

Un champ magnétique oscillant \mathbf{B}_1 appliqué dans la direction x ou y peut induire une transition entre deux niveaux de m_S différents tels que $\Delta m_S = \pm 1$. La probabilité de transition est alors :

$$W = \frac{\pi}{2} (g B_1)^2 |\langle \pm \frac{1}{2} | \mathbf{S}_{\pm} | \mp \frac{1}{2} \rangle|^2 f(\nu) \quad (\text{II.1})$$

La fonction $f(\nu)$ est la fonction de forme du spectre en fréquence. Elle est normalisée de façon à ce que :

$$\int_0^{\infty} f(\nu) d\nu = 1$$

Cette probabilité de transition est valable pour une fréquence d'excitation en résonance avec la transition : $h\nu = \mu_B g B$. La fréquence de Rabi $\Omega = g_1 \mu_B B_1 / 2\hbar$ correspondante à la transition est directement liée à la probabilité de cette transition (g_1 correspond au g effectif dans la direction de \mathbf{B}_1) [149]. Si la fréquence d'excitation est légèrement décalée par rapport à la transition, la fréquence de Rabi effective augmente, et la probabilité effective diminue.

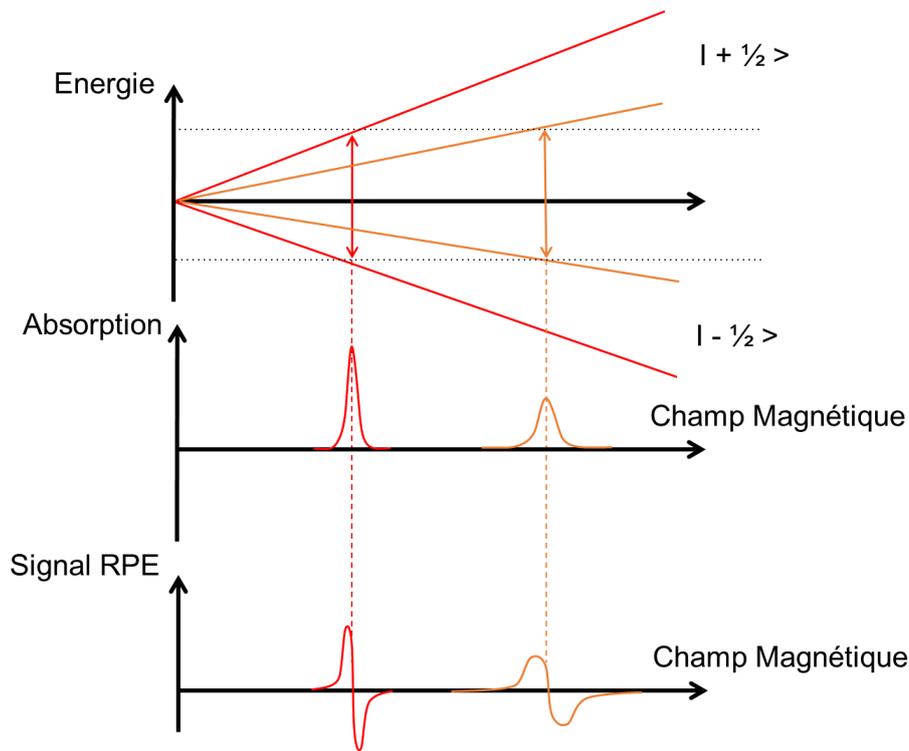


Fig. II.7 Phénomène de résonance et acquisition d'un spectre RPE. Haut : niveaux d'énergie en fonction de l'intensité du champ magnétique. La double flèche représente la fréquence de la cavité. Milieu : Absorption de l'onde micro-onde lorsque la fréquence correspondante à la transition et la fréquence de la cavité sont proches. Bas : Spectre RPE par détection synchrone. Le signal est proportionnel à la dérivée du signal d'absorption.

Une transition RPE va d'autant plus absorber l'onde excitatrice que W est élevé. On voit d'après l'équation (II.1) que cette probabilité est dépendante à la fois de l'intensité du champ magnétique, du facteur g_1 effectif, de l'élément de matrice $|\langle \pm \frac{1}{2} | \mathbf{S}_{\pm} | \mp \frac{1}{2} \rangle|$ et du décalage fréquentiel à la résonance. Acquérir un spectre RPE consiste simplement à mesurer le signal de la diode après la cavité en fonction de l'amplitude de champ magnétique \mathbf{B} créé par l'électro-aimant. Lorsque B atteint la valeur $h\nu/\mu_B g$, l'onde excitatrice est absorbée, et on le voit sur le signal de la diode comme le montre la figure II.7. Le signal mesuré en RPE est la dérivée du signal d'absorption car c'est une détection synchrone.

II.2.3 RPE pulsée

La RPE continue sert majoritairement à analyser les compositions, défauts et structures de certains matériaux. D'autres informations sur la dynamique des spins dans le matériau peuvent être mesurées par RPE pulsée. Cette technique consiste à envoyer des pulses micro-onde selon des séquences définies de façon à mesurer la caractéristique dynamique désirée.

Supposons un système à l'équilibre dans un champ magnétique \mathbf{B} . L'aimantation \mathbf{M} , qui constitue la somme des moments magnétiques $\boldsymbol{\mu}$ est dirigée dans la même direction que \mathbf{B} . À l'instant t , on applique une impulsion de champ excitateur \mathbf{B}_1 à la fréquence $\nu = \mu_B g B / h$. Durant le temps de l'impulsion \mathbf{B}_1 , dans le référentiel tournant à la pulsation $\omega = 2\pi\nu$ autour de \mathbf{B} , l'aimantation va précesser autour de ce champ \mathbf{B}_1 . Nous noterons le repère (x', y', z) ce repère tournant. L'angle de précession autour de \mathbf{B}_1 dépend de la durée de l'impulsion ainsi que de la force de la transition. Si l'aimantation précesse d'un angle π , le système aura subi une inversion de la population initialement à l'équilibre et cette impulsion sera appelée impulsion π . De manière générale, une impulsion faisant tourner \mathbf{M} d'un angle θ sera appelée impulsion θ . L'influence des relaxations T_1 et T_2 est négligeable durant la durée d'un pulse π , car souvent bien plus longue.

a) Mesure de T_2 , écho de spin

L'écho de spin permet de mesurer la largeur homogène d'une transition de spin. Pour effectuer cette mesure, la largeur spectrale excitatrice doit être plus large que la largeur homogène. Elle permet de s'abstraire de l'élargissement inhomogène ainsi que des inhomogénéités du champ magnétique. La séquence d'écho la plus simple est la séquence de Hahn [150]. Cette technique originalement utilisée en RMN est applicable en RPE pulsée [129]. Elle consiste à envoyer une séquence $\pi/2 - \tau - \pi$ sur le système préalablement à l'équilibre, voir figure II.8. L'impulsion $\pi/2$ va orienter l'aimantation dans le plan équatorial (selon $-x'$ si \mathbf{B}_1 est selon y' , selon y' si \mathbf{B}_1 est selon x') voir figure II.9. Les différents spins n'ayant pas exactement la même fréquence de Larmor, vont commencer à se défocaliser dans le repère tournant à ν . Cette défocalisation va brouiller la composante équatoriale de l'aimantation après un temps caractéristique appelé "temps de précession libre" [151], noté T_2^* . Si on applique une impulsion π après un temps d'évolution τ après le pulse π , les moments magnétiques vont précesser d'un angle π autour de \mathbf{B}_1 ce qui va avoir pour effet d'inverser toutes les phases relatives accumulées dans le plan équatorial. La précession va continuer et les phases relatives des spins vont diminuer jusqu'à une refocalisation des moments magnétiques après un temps τ . Cette refocalisation se fera selon x' si \mathbf{B}_1 est selon y' , selon $-y'$ si \mathbf{B}_1 est selon x' . Ce regain fugace d'aimantation est appelé "écho de spin".

L'amplitude de l'écho de spin est proportionnelle au nombre de spins se refocalisant au même instant. Au cours du temps d'évolution, certains spins vont subir des perturbations de champ magnétique dues à des relaxations de spins environnants ou bien relaxer eux-mêmes via des interactions avec le réseau ou bien avec d'autres spins. Plus le temps d'évolution va être long, plus le nombre de spins se refocalisant ensemble pour former l'écho sera petit. La mesure du temps de cohérence T_2 se fait en mesurant l'amplitude (ou bien l'aire, selon la méthode) de l'écho de spin en fonction du temps d'évolution total des spins : 2τ . Ce déclin peut être de forme exponentielle de la forme : $A(2\tau) = e^{-2\tau/T_2}$.

Certains facteurs supplémentaires peuvent être présents dans la forme du déclin de l'écho en fonction des processus de décohérence que subit le système. Si ces processus sont très rapides par rapport au temps caractéristiques de l'expérience ($R\tau \gg 1$), leur effet ne va pas se voir directement sur la forme du déclin de l'écho. C'est ce que l'on appelle le

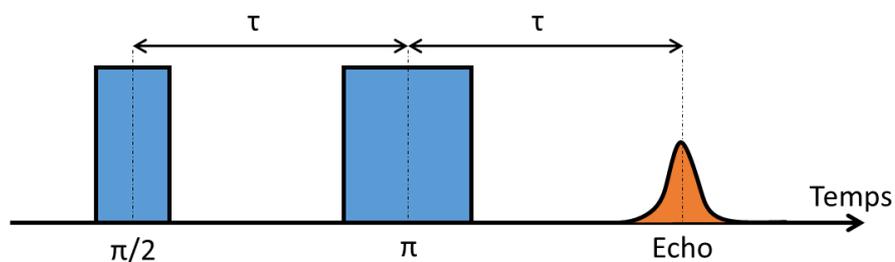
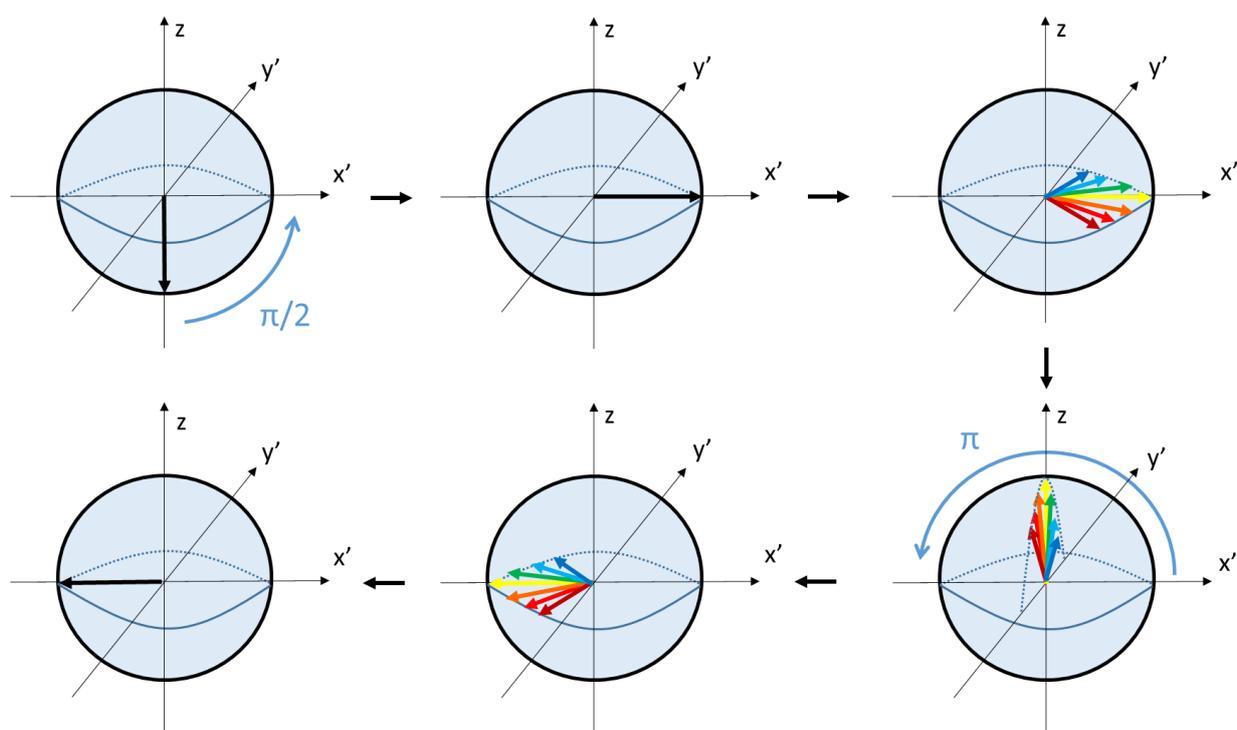


Fig. II.8 Séquence de l'écho de Hahn.

Fig. II.9 Déplacement dans la sphère de Bloch (repère tournant $x'y'z$) des moments magnétiques constituant l'aimantation totale durant le déroulement de la séquence de Hahn.

"*motional narrowing*" [134, 121, 152]. Si ces processus agissent dans les mêmes échelles de temps que l'expérience ($R\tau \approx 1$), alors la forme du déclin de l'amplitude de l'écho sera de la forme d'une exponentielle étirée :

$$A(2\tau) = A_0 e^{-\left(\frac{2\tau}{T_2}\right)^\beta}$$

avec β le coefficient d'étirement pris supérieur à 1. Ce phénomène est appelé diffusion spectrale, car la fréquence des spins diffuse lentement et donc les informations de phases relatives se perdent de plus en plus rapidement au cours du temps d'évolution.

Nous verrons dans le paragraphe c) qu'il est possible de mesurer les temps caractéristiques des différents processus de décohérence agissant sur le système.

Pour finir, il est également possible d'observer des modulations sinusoïdales de l'enveloppe du déclin de l'écho. Ces modulations sont caractéristiques de couplages entre les spins électroniques étudiés et d'autres spins électroniques ou nucléaires présents dans la matrice [153].

b) Mesure de T_1 , inversion récupération

Lorsque le système est perturbé, par exemple lorsque l'on envoie un pulse d'excitation d'angle θ , il va spontanément relaxer et retourner à son état d'équilibre thermique dicté par une répartition de population de type Boltzmann. Cette relaxation se fait principalement¹ par l'intermédiaire d'échanges d'énergie avec la matrice sous forme de phonons : ce sont les relaxations spin-réseau. Comme l'amplitude de l'écho de spin dépend du nombre de spins se refocalisant au même instant, on peut se servir de celui-ci pour déterminer le temps de relaxation spin-réseau ou SLR (*Spin Lattice Relaxation*) T_1 . La technique d'*inversion récupération* a pour but de mesurer T_1 . La séquence utilisée est $\pi - \tau_r - \pi/2 - \tau_e - \pi - \tau_e - \text{echo}$ comme le montre la figure II.10. Le premier pulse π va inverser la population initialement à l'équilibre. La composante équatoriale de l'aimantation reste nulle dans la sphère de Bloch. Seules les relaxations longitudinales, c'est-à-dire les relaxations de la population, sont ressenties. Au bout d'un temps τ_r , la séquence $\pi/2 - \tau_e - \pi - \tau_e$ va générer un écho proportionnel à cette composante longitudinale. En mesurant l'amplitude de cet écho en fonction de la durée τ_r , il est possible de déterminer T_1 : $A(\tau_r) = A_0(2e^{-\tau_r/T_1} - 1)$.

c) Écho trois pulses, écho stimulé

Il est possible d'étudier précisément les différentes échelles de temps des processus de décohérence agissant sur les spins en effectuant des mesures d'écho stimulé, ou écho trois pulses. La séquence est $\pi/2 - \tau - \pi/2 - \tau_W - \pi/2$ [150, 155] comme le montre la figure II.11. Cette séquence peut être interprétée comme une séquence d'écho de Hahn modifiée dans laquelle le pulse π est divisé en deux pulses $\pi/2$ séparés d'un délai τ_W . Le premier pulse prépare le système dans un état cohérent de superposition entre l'état fondamental et l'état excité. Après le temps τ , la phase relative des différents spins a évolué en fonction de leur fréquence respective. Le second pulse transforme la composante

1. Les relaxations par émission de photon micro-onde sont négligeables [154].

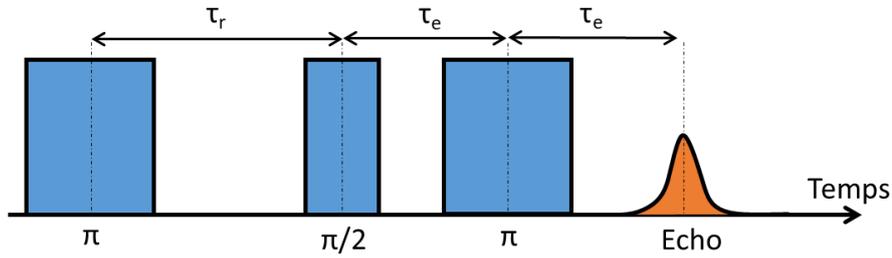


Fig. II.10 Séquence d'inversion récupération.

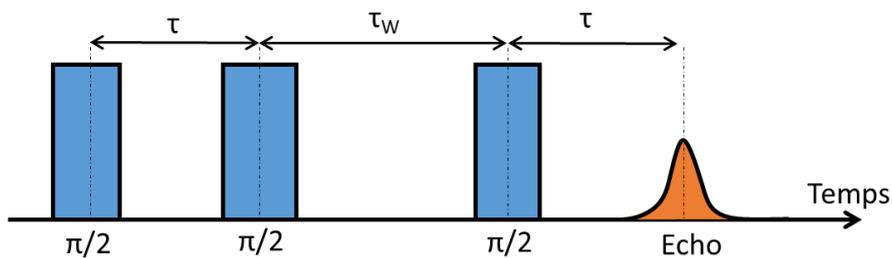


Fig. II.11 Séquence d'écho trois pulses.

équatoriale du moment magnétique de chaque ion en une composante longitudinale, ce qui a pour effet de créer un réseau de population entre l'état fondamental et l'état excité. Ce réseau de population va s'effacer peu à peu en fonction de la diffusion spectrale ainsi que du temps de vie T_1 . Si, entre temps, le dernier pulse $\pi/2$ est envoyé, la cohérence stockée dans le réseau de population va se rephaser et émettre un écho dit "stimulé".

d) Découplage dynamique

Lorsque le système subit de la diffusion spectrale dont le temps caractéristique est de l'ordre du T_2 mesuré avec une séquence de Hahn, il est possible de limiter leur impact en utilisant une séquence de découplage dynamique [109, 156, 157, 158]. L'idée est d'augmenter la densité temporelle des pulses de refocalisation afin de limiter le temps d'évolution entre chaque écho successif et donc de réduire l'effet de la diffusion spectrale. On peut calculer le nouveau temps de cohérence $T_{2,DD}$ en mesurant les amplitudes des échos successifs. Plusieurs séquences de découplage dynamique existent, la plus connue étant celle de Carr Purcel Meiboon Gill (CPMG) [159, 160]. La figure II.12 montre une autre séquence plus élaborée appelée XY16 qui consiste à envoyer les pulses π par série de 16 avant de mesurer un écho. C'est cette séquence qui sera utilisée plus tard, voir IV.7. Elle a l'avantage d'effectuer des rotations selon les deux axes x' et y' , ce qui n'est pas le cas de CPMG. Elle est également moins sensible aux erreurs d'angles des différents pulses et permet de préserver un état quantique dans toutes les directions du plan équatorial de

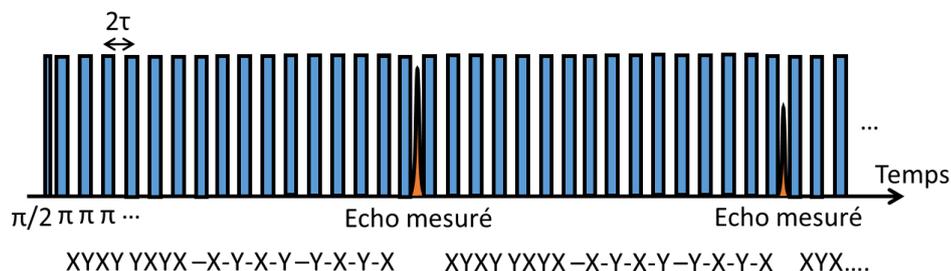


Fig. II.12 Séquence de découplage dynamique XY16.

la sphère de Bloch [161, 158].

e) Isotopes à spin $I > 0$, ENDOR

Certains isotopes possèdent des spins nucléaires non nuls ($I \neq 0$), donnant accès à d'autres transitions, dites de spin nucléaires. Une technique, appelée *ENDOR* (Electron Nuclear DOuble Resonance) permet d'interagir avec ces transitions et de mesurer leurs dynamiques, tels que leur temps de relaxation spin-réseau T_{1n} ou bien leur temps de cohérence T_{2n} . Cette technique nécessite l'ajout d'une bobine radio-fréquence dans la cavité ainsi qu'une source et un amplificateur indépendant. La figure II.13 montre les transitions correspondantes sur un schéma d'énergie simple.

La séquence décrite ici pour mesurer T_{2n} est celle proposée par Davies [162]. Cette séquence est montrée figure II.14. Elle ressemble à une séquence d'*inversion récupération*, où l'on a intercalé des pulses radio-fréquences entre les deux premiers pulses afin d'interagir avec la transition de spin nucléaire désirée. La séquence RF correspond à une séquence d'écho de Hahn qui se termine par un pulse $\pi/2$ afin de transférer l'aimantation depuis le plan équatorial vers l'axe z , et donc de pouvoir la mesurer en terme de population. La mesure de T_{2n} se fait en mesurant l'amplitude de l'écho en fonction du temps d'évolution total 2τ de la transition de spin nucléaire.

II.3 Résonance magnétique détectée optiquement, *Raman heterodyne scattering*

La détection Raman hétérodyne est une technique faisant intervenir à la fois une excitation optique et radio-fréquence [163, 164]. L'excitation radio-fréquence se fait via une bobine de la même manière qu'en RMN. La détection, elle, ne se fait pas par cette bobine, mais de façon optique. Un schéma d'énergie avec les différentes transitions est montré sur la figure II.15. Au moins deux niveaux de spin (transition de spin électronique ou nucléaire) et un niveau excité optique sont nécessaires.

Dans le schéma montré figure II.15, l'excitation RF est résonante avec la transition $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ et crée une cohérence de spin entre ces deux niveaux. Le laser est résonant avec

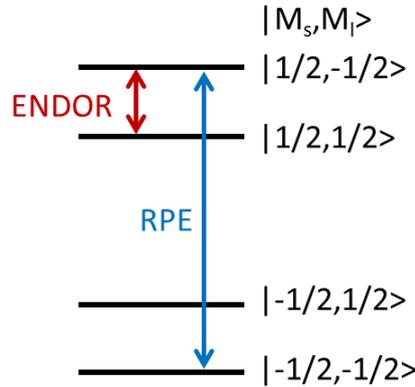


Fig. II.13 Transitions RPE et ENDOR sur le schéma de niveau d'un système $m_S = 1/2$ $m_I = 1/2$.

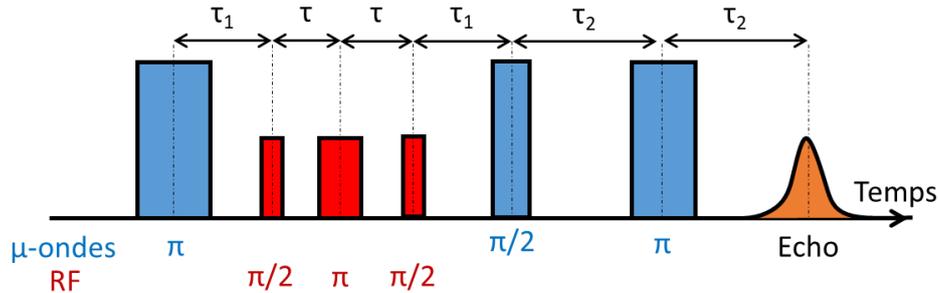


Fig. II.14 Séquence pour mesurer T_{2n} .

la transition optique $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$. Ces deux excitations combinées induisent une cohérence sur la troisième transition $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ qui va interférer avec le laser et créer un battement optique à la fréquence de $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$. Ce battement peut être détecté par une diode possédant la bande passante nécessaire. L'excitation optique peut être complètement résonante avec la transition optique : ce sera du Raman résonant, ou bien légèrement décalée en fréquence : ce sera du Raman non-résonant.

En raison de leur temps de relaxation hyperfins relativement longs à basse températures, il est possible de créer ces différences de population dans les niveaux de spin des ions de terres rares par creusement de trou spectral. Cette grande différence de population donne une très grande sensibilité à la détection Raman hétérodyne, meilleure que celle de la RMN qui fonctionne avec des différences de populations très faibles entre les deux niveaux de spin [165].

On peut montrer que le signal Raman hétérodyne I_{RHS} peut s'exprimer de cette façon [164]:

$$I_{RHS} \propto |\mathbf{E}_{\text{Laser}}|^2 |\mathbf{B}_{\text{RF}}| \mu_{12} \mu_{23} \mu_{13} (\rho_2 - \rho_1)$$

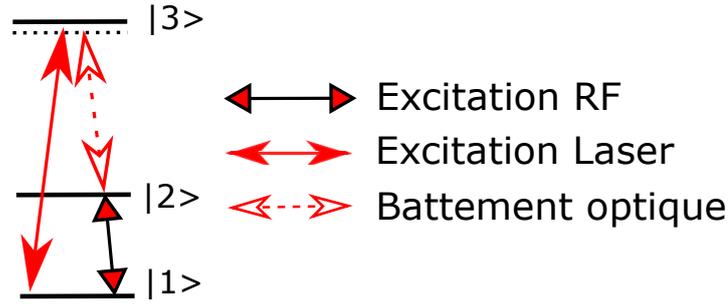


Fig. II.15 Schéma d'énergie pour la diffusion Raman hétérodyne.

μ_{ij} représente les éléments de matrices des transitions $|i\rangle \leftrightarrow |j\rangle$, $\mathbf{E}_{\text{Laser}}$, le champ électrique de la radiation laser, \mathbf{B}_{RF} le champ magnétique de l'excitation RF et $(\rho_2 - \rho_1)$ la différence de population entre les niveaux de spin $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Si la transition $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ est une transition Zeeman pour un spin électronique d'un ion de terre rare paramagnétique, I_{RHS} sera d'autant plus grand que le facteur g effectif sera grand selon la direction de \mathbf{B}_{RF} .

Il est possible d'effectuer des séquences de Raman hétérodyne pulsées en envoyant des pulses RF et optiques sur le système. En envoyant une séquence RF $\pi/2$ - π , on va créer un écho de spin sur la transition $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ que l'on va pouvoir détecter optiquement sous forme d'un battement à la fréquence RF sur la porteuse optique. C'est ce que l'on appelle un écho Raman.

II.4 Matériau

II.4.1 Y_2SiO_5

Le cristal d'orthosilicate d'yttrium, Y_2SiO_5 communément appelé YSO, est une des matrices cristallines les plus communes dans le contexte de la spectroscopie des terres rares pour l'information quantique [41, 47]. Elle est également utilisée dans d'autres applications telles que la scintillation, notamment avec l'addition de Ce^{3+} [166], ou pour des lasers avec l'addition de Yb^{3+} , Er^{3+} [167] ou Nd^{3+} [168].

a) Structure cristallographique de Y_2SiO_5

Y_2SiO_5 est un cristal monoclinique de symétrie C_{2h}^6 appartenant au groupe d'espace $C2/c$ ($V = 852.66 \text{ \AA}^3$, $Z=8$) [169] avec les paramètres $a = 10.340 \text{ \AA}$, $b = 6.689 \text{ \AA}$, $c = 12.380 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 102.50^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$. La croissance de Y_2SiO_5 peut se faire par la méthode Czochralski [170] à 2000°C sous atmosphère dépourvue de dioxygène. Cette technique permet notamment de pouvoir faire croître la boule selon l'axe cristallographique désiré. Dans notre cas, la croissance se fait selon l'axe b . Les axes diélectriques de Y_2SiO_5 sont D_1 , D_2 et b , ils correspondent respectivement aux axes cristallographiques $(0\ 1\ 0)$, $(-33\ 0\ -67)$ et $(464\ 0\ -83)$. L'axe b représente l'axe de symétrie C_2 du cristal [171]. L'orientation des axes diélectriques par rapport aux axes cristallins a été mesurée pour

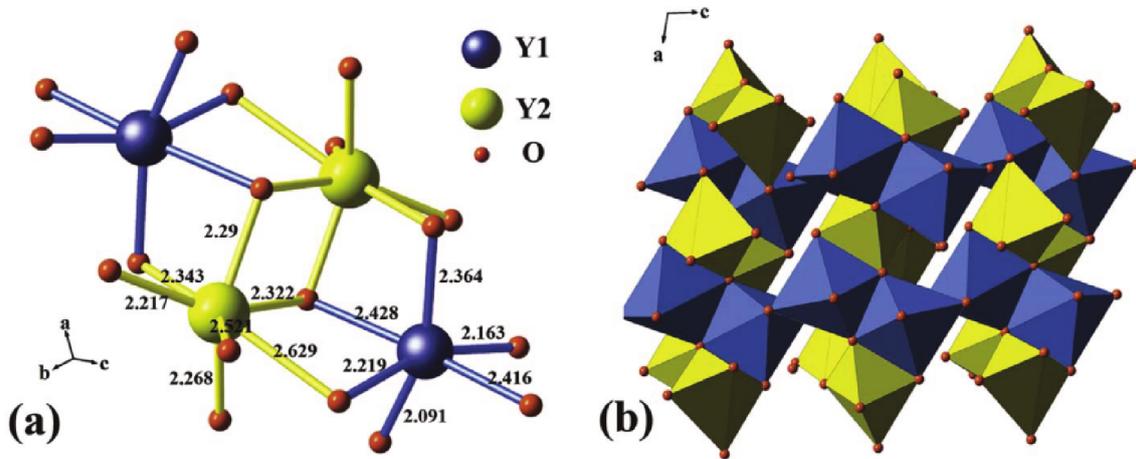


Fig. II.16 Figure extraite de [174] représentant en la structure de Y_2SiO_5 . (a) Schéma montrant les deux sites occupés par les ions Y^{3+} de coordinences respectives 6 (Y_1) et 7 (Y_2). Les distances sont données en Å. (b) Octaèdres déformés YO6 dans le plan ac . Les couleurs correspondent aux mêmes sites que dans (a).

une longueur d'onde de 633 nm (angle de 23.4° entre l'axe a et l'axe D_2). leur orientation change relativement peu avec la longueur d'onde (environ 1° entre 633 nm et 1000 nm) [172].

Les ions de terres rares peuvent substituer les ions Y^{3+} de la matrice plus ou moins aisément en fonction de leur rayon ionique. Les terres rares ayant un rayon ionique le plus proche de Y^{3+} tels que Er^{3+} ou bien Yb^{3+} s'insèrent facilement dans la structure [96]. Le coefficient de segregation est donc proche de 1. D'autres ions tels que Eu^{3+} ont des coefficients de segregation plus petits, ce qui change la concentration relative dans le bain au cours de la croissance, et donc le long du cristal [173, 118]. La concentration dite nominale d'un dopant correspond à la concentration du dopant dans le matériau de départ. Si la ségrégation du dopant est plus petite que 1, la concentration réelle sera plus petite, et inversement si elle est plus grande que 1. Les ions de terres rares peuvent substituer les ions Y^{3+} dans deux sites cristallographiques différents [122]. Ces deux sites ont des tailles différentes, ce qui explique pourquoi certaines espèces vont préférentiellement occuper un des deux sites, voir figure II.16. Dans le cas de Yb^{3+} , du fait de la proximité de son rayon ionique avec celui de Y^{3+} on peut estimer qu'il y a une occupation équivalente des deux sites. Les polyèdres de coordination de ces deux sites possèdent des symétries C_1 . Des sous-sites non-magnétiquement équivalents apparaissent lorsqu'un champ magnétique est appliqué mais que celui-ci n'est ni parallèle ni perpendiculaire à l'axe b .

b) Intérêt pour l'information quantique

Y_2SiO_5 possède des propriétés uniques qui font de cette matrice une des plus largement utilisées pour la spectroscopie d'ion de terres rares pour l'information quantique [175, 80, 81, 176]. D'autres matrices telles que $CaWO_4$ [143], YVO_4 [86, 82], le YAG

($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [177], $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ [29] ou bien Y_2O_3 [178] sont également utilisées.

La principale caractéristique de Y_2SiO_5 est le faible bruit magnétique créé par les spins nucléaires présents dans la matrice. En effet, malgré l'abondance isotopique de 100% en $^{89}\text{Y}^{3+}$ ayant un spin $I=1/2$, celui-ci possède un moment magnétique relativement faible ($\mu = -0.137\mu_N$) [179]. Ainsi les fluctuations de $^{89}\text{Y}^{3+}$ créent un bruit magnétique de faible amplitude et leur contribution à la largeur homogène est souvent plus faible que celle apportée par le bruit magnétique des ions de terres rares eux-mêmes [32]. Les autres espèces susceptibles d'avoir des isotopes à spin nucléaire non nuls sont ^{29}Si (4.685%, $I=1/2$, $\mu = -0.555\mu_N$) et ^{17}O (0.038%, $I=5/2$, $\mu = -1.893\mu_N$). La concentration de ces espèces est trop faible pour avoir un effet mesurable par rapport à tous les autres processus de décohérence subis par les terres rares dans le cristal. C'est la raison pour laquelle les temps de cohérence des ions de terres rares dans Y_2SiO_5 mesurés à basse température sont souvent relativement longs [180, 30].

D'autre part, c'est un cristal dans lequel les contraintes introduites par le dopage en ions de terres rares sont relativement faibles, ce qui rend les largeurs inhomogènes optiques étroites par rapport à d'autres matrices telles que $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou bien LiNbO_3 [31]. Nous pouvons aussi ajouter que la basse symétrie du cristal peut augmenter la force des transitions optiques 4f-4f [97].

c) Propriétés optiques de Y_2SiO_5

Y_2SiO_5 est un cristal biréfringent. Ses indices de réfraction optiques sont différents selon les trois axes diélectriques. Sa valeur est de 1.785 selon b , cependant les valeurs selon les axes D_1 et D_2 ne sont pas reportées. Les valeurs selon les autres axes cristallographiques sont connues : 1.782 selon a et 1.806 selon c [181]. Beach *et. al.* [182] ont reporté des valeurs d'indice de réfraction selon des axes X , Y et Z , avec X correspondant à l'axe b et les deux autres axes sont définis à partir du spectre d'absorption de $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. Le cristal possède une bande interdite d'énergie de 4.82 eV, soit 257.23 nm [183]. Il est transparent aux longueurs d'ondes supérieures à cette valeur jusqu'à l'infrarouge profond.

II.4.2 L'ion Yb^{3+}

L'ion ytterbium est une terre rare paramagnétique. Il bénéficie donc de cet intérêt tout particulier de posséder un degré de liberté supplémentaire par rapport aux ions non-Kramers : les transitions de spin électroniques. De plus, comme le montre le tableau II.2, on trouve dans la nature deux isotopes stables de Yb^{3+} ayant un spin nucléaire non nul ($I>0$), donnant accès à la fois à des transitions de spin électronique et nucléaire et donc une possibilité de stocker des états quantiques dans ces transitions.

L'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ est particulièrement intéressant car c'est le seul ion de terre rare possédant un spin électronique et un spin nucléaire $I=1/2$. Les autres terres rares paramagnétiques ne possèdent que des isotopes avec des spin nucléaires bien plus élevés comme $^{145}\text{Nd}^{3+}$ ou bien $^{167}\text{Er}^{3+}$ pour lesquels $I=7/2$. Il en résulte que la structure hyperfine de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ est bien plus simple de par son nombre de niveaux (4 niveaux hyperfins pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$ contre 16 pour $^{167}\text{Er}^{3+}$ sous champ magnétique). Ce faible nombre de niveaux

Isotope	Spin nucléaire I	Proportion isotopique naturelle (%)
$^{168}\text{Yb}^{3+}$	0	0.13
$^{170}\text{Yb}^{3+}$	0	3.04
$^{171}\text{Yb}^{3+}$	1/2	14.28
$^{172}\text{Yb}^{3+}$	0	21.83
$^{173}\text{Yb}^{3+}$	5/2	16.13
$^{174}\text{Yb}^{3+}$	0	31.83
$^{176}\text{Yb}^{3+}$	0	12.76

Tableau II.2 – Différents isotopes stables de l'ytterbium ainsi que leur spin nucléaire et abondances naturelles.

hyperfins peut permettre de résoudre les différentes transitions optiques reliant les niveaux hyperfins de deux niveaux électroniques 4f, et ainsi pouvoir réaliser une préparation des niveaux de spins de manière tout optique.

La configuration électronique $4f^{13}$ de Yb^{3+} lui confère deux multiplets : $^2F_{7/2}$ (état fondamental) et $^2F_{5/2}$ (état excité) séparés d'environ $10\,000\text{ cm}^{-1}$. Cette énergie correspond à une radiation lumineuse dans l'infrarouge proche ($\approx 1000\text{ nm}$) où il est facile de trouver des diodes laser.

Chapitre III

Propriétés spectroscopiques optiques et magnétiques de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5

Une partie du travail présenté dans ce chapitre a été publié dans l'article :

S. WELINSKI, A. FERRIER, M. AFZELIUS, & P. GOLDNER, Phys. Rev. B **94**, 155116 (2016) [184].

III.1 Introduction

Les ions de terres rares paramagnétiques (appelés ions Kramers) donnent accès à un degré de liberté supplémentaire par rapport aux ions non-Kramers : les transitions de spin électronique. L'énergie correspondante à ces transitions se situe typiquement entre 0.1 et 20 GHz pour des champs magnétiques modérés (≈ 100 mT), contrairement aux transitions de spin nucléaire que peuvent avoir certains ions non-Kramers qui sont plutôt de l'ordre du MHz¹. Leur structure électronique pourrait ainsi permettre la réalisation d'interfaces quantiques entre le domaine optique et micro-onde. Couplés avec des circuits supraconducteurs capables de générer des qubits et de réaliser des opérations avec [185, 186], les ions Kramers pourraient permettre la réalisation de systèmes quantiques hybrides et ainsi développer des réseaux de communication quantiques [187, 188]. De nombreux résultats publiés ces dernières années témoignent du récent engouement à l'étude des ions de terres rares paramagnétiques, tels que l'erbium ou bien le néodyme pour l'information quantique [44, 60]. Parmi eux, les espèces ayant un spin nucléaire non nul présentent l'intérêt supplémentaire de pouvoir stocker des états quantiques plus longtemps [30].

L'ion ytterbium est également une terre rare paramagnétique. Bien que très peu de travaux aient été réalisés sur cet ion en spectroscopie haute résolution et cohérente [148, 90], son étude présente un grand intérêt car il combine plusieurs critères favorables aux applications mentionnées ci-dessus. Tout d'abord, la longueur d'onde optique de sa transition d'intérêt se situe à 980 nm, une région dans laquelle il est facile de trouver des diodes laser convenables. De plus, Yb^{3+} possède les deux isotopes stables ayant des spins nucléaires

1. Cette grande différence vient du fait que le magnéton de nucléaire est bien inférieur au magnéton de Bohr électronique ($\mu_N/h \approx 7.6$ MHz.T⁻¹ contre $\mu_B/h \approx 14$ GHz.T⁻¹) car la masse d'un électron est bien plus petite que la masse du proton.

non nuls : $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I = 1/2$) et $^{173}\text{Yb}^{3+}$ ($I = 5/2$). Il est important de mentionner que $^{171}\text{Yb}^{3+}$ est le seul ion de terre rare paramagnétique pourvu d'un spin $I = 1/2$, lui conférant une structure hyperfine d'une grande simplicité permettant de faciliter l'excitation sélective de certaines transitions entre niveaux hyperfins des multiplets fondamentaux et excités.

Dans ce chapitre nous étudierons les propriétés optiques et magnétiques de l'ion Yb^{3+} dans une matrice de Y_2SiO_5 , un cristal communément utilisé pour les applications quantiques [81, 176]. Nous verrons notamment que les propriétés optiques de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 sont excellentes en terme de force d'oscillateur, de taux de branchements ainsi que de largeurs inhomogènes. Nous étudierons également les propriétés magnétiques de cet ion en déterminant les tenseurs g de l'état fondamental $^2\text{F}_{7/2}$ ainsi que de l'état excité optique $^2\text{F}_{5/2}$. Nous étudierons également les propriétés propres aux isotopes ayant un spin nucléaire non nul, notamment en déterminant leurs tenseurs hyperfins A . Pour finir, nous verrons que ces informations peuvent permettre de trouver des transitions d'horloges où la décohérence pourrait être minimisée.

III.2 Conditions expérimentales

III.2.1 Échantillons utilisés

Les échantillons étudiés dans ce travail proviennent d'une boule de Y_2SiO_5 monocristallin dopé à 0.005% atomique par rapport aux ions Y^{3+} , synthétisée au laboratoire par la méthode de Czochralski [170]. Les échantillons sont orientés selon (b, D_1, D_2) . Ceux utilisés pour la spectroscopie optique mesurent (6.36, 4.77, 5.06) mm et sont polis (qualité optique) sur toutes les faces. Un autre échantillon de taille (7.14, 1.41, 5.97) mm a été utilisé pour mesurer l'absorption selon D_1 sur le site 1, car le cristal absorbe beaucoup selon cette polarisation de la lumière. Les échantillons utilisés pour la résonance paramagnétique électronique mesurent (1.56, 2.23, 2.02) mm.

III.2.2 Spectroscopie optique

Les spectres d'absorption ont été obtenus en utilisant un spectromètre *Varian Cary 6000i*. La résolution des spectres est de 0.1 nm. Pour les mesures de fluorescence, un laser Titane-Saphire *Coherent 829* pompé par un laser *Coherent Verdi G10* a été utilisé pour exciter les ions Yb^{3+} . Un monochromateur *SpectraPro 750* de résolution 1 nm ainsi qu'une photodiode InGaAs ont été utilisés pour la détection. Les mesures des temps de vie radiatifs ont été faites en excitant les ions Yb^{3+} avec un oscillateur paramétrique optique (*OPO Ekspla NT342B-SH*) pulsé adaptable en longueur d'onde avec des durées de pulses de 6 ns. La détection se fait avec un monochromateur *Jobin-Yvon HR250* ainsi qu'une photodiode InGaAs. Les spectres d'absorption haute résolution ont été réalisés en utilisant les circuits optique décrits dans les figures II.1, II.3 et II.4. L'échantillon est placé contre le doigt froid d'un cryostat à circuit fermé *CTI-Cryogenics* dont la température est maintenue à 10 K.

Pour la détermination optique du tenseur g dans l'état excité optique ${}^2F_{5/2}(0)$, l'échantillon est placé dans un cryostat à hélium liquide dont la température est contrôlée par une vanne pointeau, agissant sur le flux d'hélium liquide vers la chambre d'échantillon. Le cristal est placé entre deux aimants permanents (NdFeB) générant un champ magnétique de 217 mT avec une inhomogénéité de 10% le long de l'échantillon dans la direction du faisceau laser, mesuré par un Gaussmètre à effet Hall (*TM GN-206*). Une photographie ainsi qu'un schéma du montage sont visibles figure III.1. L'échantillon est attaché à un piédestal solidaire d'un moteur *Attocube* rotatif *ANRv51* contrôlé par ordinateur. L'angle de rotation est calibré en utilisant la réflexion d'un laser HeNe sur l'échantillon à travers une fenêtre transversale du cryostat. Les spectres de transmission sont mesurés de la même façon que précédemment.

III.2.3 Spectroscopie RPE

Les spectres de résonance paramagnétique électronique ont été réalisés à 9 K avec un appareil *Bruker ELEXSYS E500* ainsi qu'une sonde haute sensibilité en cavité bande X.

III.3 Spectroscopie optique

III.3.1 Absorption, émission, temps de vie

Dans Y_2SiO_5 , les multiplets ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$ sont constitués en respectivement 4 et 3 niveaux de champs cristallins (ou niveaux Stark), voir la figure III.2. Afin d'étudier la structure de ces multiplets, des mesures d'absorption et d'émission à basse température ont été réalisées. Sur le spectre d'absorption pris à 10 K montré figure III.3, nous pouvons voir que les transitions optiques ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{7/2}(0,1,2)$ sont résolues. Ce sont les transitions symbolisées par des flèches rouges dans la figure III.2. L'attribution des raies d'absorption aux différents sites occupés par les ions Yb^{3+} a été possible grâce à des mesures d'émission de fluorescence (voir la suite). Sur le spectre d'absorption, seules les transitions de plus basses énergies (${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$) sont artificiellement élargies par la résolution de l'appareil (0.1 nm). D'après nos mesures ultérieures ainsi que d'autres résultats présents dans la littérature [90, 91], nous pouvons supposer que ces transitions sont élargies de manière inhomogène. Les autres transitions, en revanche, semblent être élargies de manière homogène. Ces transitions, à l'exception de ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(1)$ du site 2 à 10505 cm^{-1} , ont des largeurs situées entre 15 et 30 cm^{-1} . Dans d'autres échantillons plus concentrés en Yb^{3+} (5% et 0.5% [189]), certaines structures supplémentaires sont visibles notamment autour de 10550 cm^{-1} . Ces structures ne sont pas visibles ici. On ne voit également pas de raies satellites autour des transitions ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(0)$ comme celles décrites dans [190].

La mesure des déclins de fluorescence (voir figure III.4) nous permet de déterminer le temps de vie optique des niveaux ${}^2F_{5/2}(0)$ dans les deux sites. Ces valeurs sont de 0.87 ms pour le site 1 et de 1.3 ms pour le site 2 quelque soit la raie d'absorption du site choisie pour exciter les ions Yb^{3+} . Aux faibles concentrations utilisées ici, il est peu probable que des transferts d'énergie entre Yb^{3+} se fassent. De plus, l'écart d'énergie entre les deux multiplets ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$ ($\approx 10\,000 \text{ cm}^{-1}$) est plus de 10 fois supérieur à l'énergie de

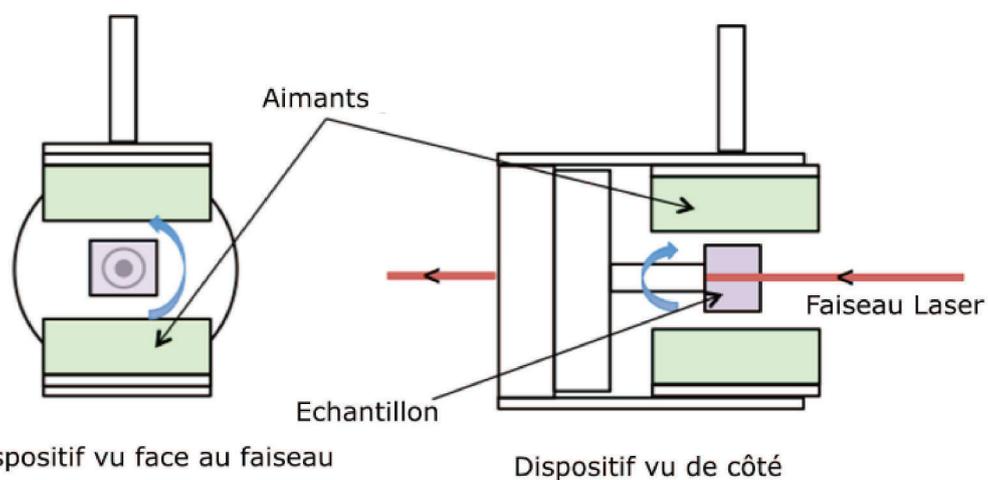
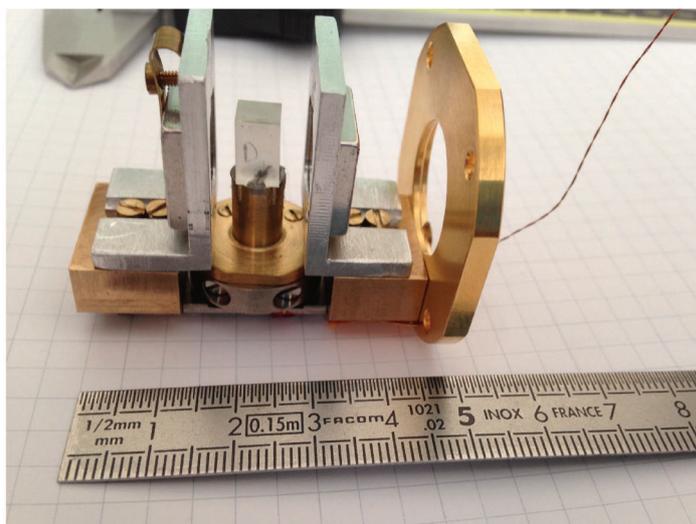


Fig. III.1 Photographie et schéma du montage expérimental utilisé pour la détermination optique du tenseur g dans l'état excité ${}^2F_{5/2}(0)$.

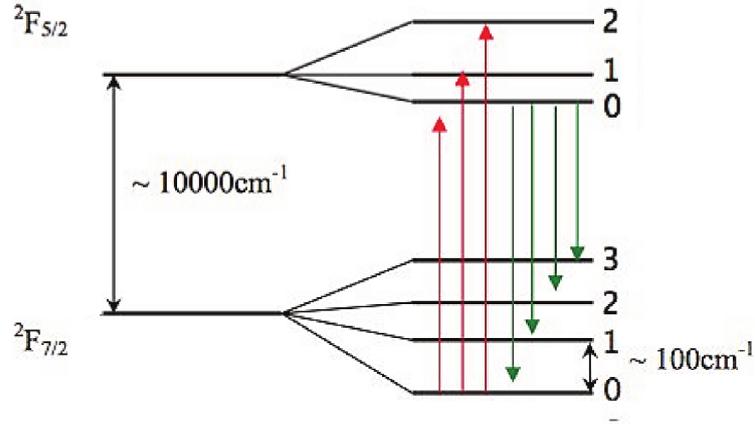


Fig. III.2 Schéma des niveaux électroniques $4f$ de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 .

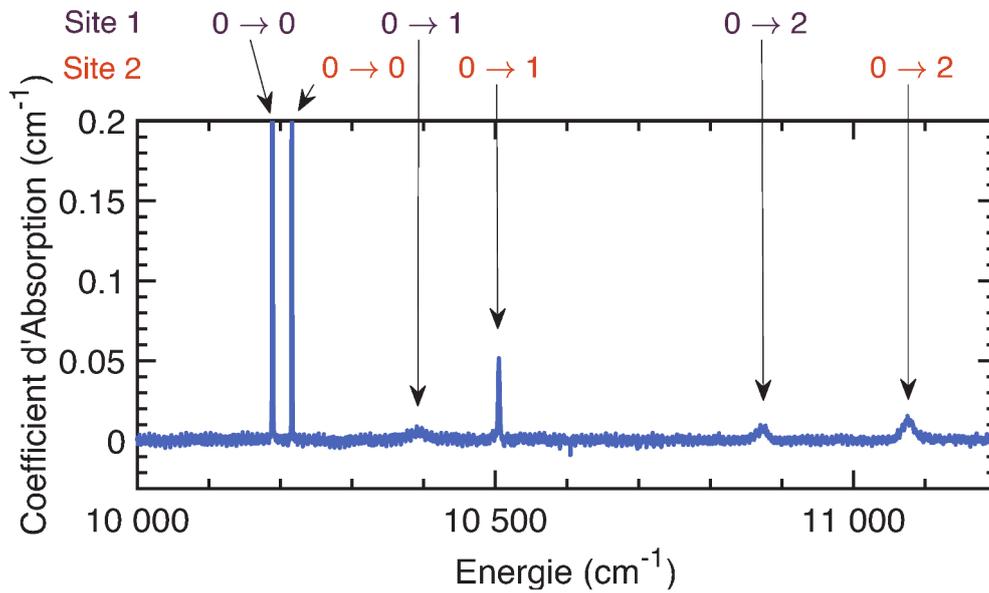


Fig. III.3 Spectre d'absorption de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à 12 K sous lumière non polarisée se propageant selon l'axe b . Les transitions correspondantes aux deux sites occupés par les ions Yb^{3+} sont visibles et annotées.

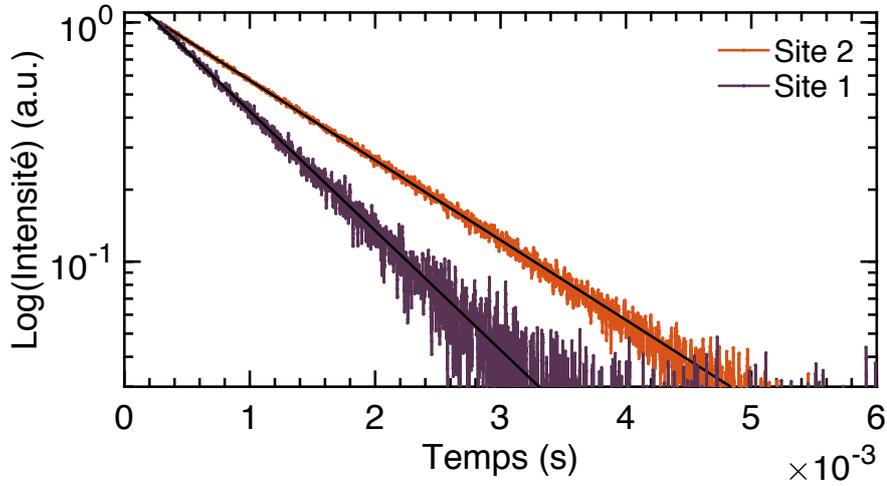


Fig. III.4 Mesures de déclin de fluorescence de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 à 15 K. L'excitation est faite sur la transition $0 \rightarrow 2$ correspondante à une énergie de $10\,881.39\text{ cm}^{-1}$ pour le site 1 et sur la transition $0 \rightarrow 1$ correspondante à une énergie $10\,515.25\text{ cm}^{-1}$ pour le site 2. En noir : fits exponentiels donnant un temps de vie optique de 0.87 ms pour le site 1 et de 1.3 ms pour le site 2.

coupure des phonons dans Y_2SiO_5 ($\approx 960\text{ cm}^{-1}$ [190]), rendant des processus de relaxation multi-phonons peu probables. On peut donc supposer qu'il n'y a pas, ou très peu de processus non radiatifs [171, 106].

Une autre preuve de l'absence de transferts d'énergies entre Yb^{3+} réside dans le fait que l'on puisse obtenir le spectre d'émission d'un seul site à la fois en excitant sélectivement celui-ci, voir figure III.5. Ce n'est pas le cas d'échantillons plus concentrés. Par exemple, à 5% de concentration en Yb^{3+} , quelque soit le site excité, le spectre d'émission reste le même. Les raies d'émissions visibles sur la figure III.5 correspondent aux transitions ${}^2\text{F}_{5/2}(0) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(0,1,2,3)$, visibles en vert sur la figure III.2. Les raies ${}^2\text{F}_{5/2}(0) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(0)$ à $10\,189$ et $10\,216\text{ cm}^{-1}$ sont élargies par la résolution du monochromateur. On remarque également des structures satellites partiellement résolues entre $9\,800$ et $10\,100\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre d'émission du site 2 qui semblent correspondre à des raies vibroniques. Il est donc difficile de connaître la position exacte de la raie ${}^2\text{F}_{5/2}(0) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(1)$ du site 2. Sa position est attribuée à celle du pic de plus forte intensité à $9\,980\text{ cm}^{-1}$.

Les niveaux de champ cristallin des deux sites ainsi déterminés sont reportés dans le tableau III.1. Ils sont en bon accord avec les mesures effectuées dans des études précédentes [191, 189]. Nous pouvons remarquer que les écarts entre les niveaux sont plus petits dans le site 1 que dans le site 2, ce qui suggère qu'il correspond au site dans lequel les distances Y-O sont les plus grandes, donc le site cristallographique ayant une coordination de 7, voir figure II.16. C'est un effet qui a été observé dans une étude théorique sur $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [192]. Certains ions dont le rayon ionique est plus grand que Y^{3+} , comme

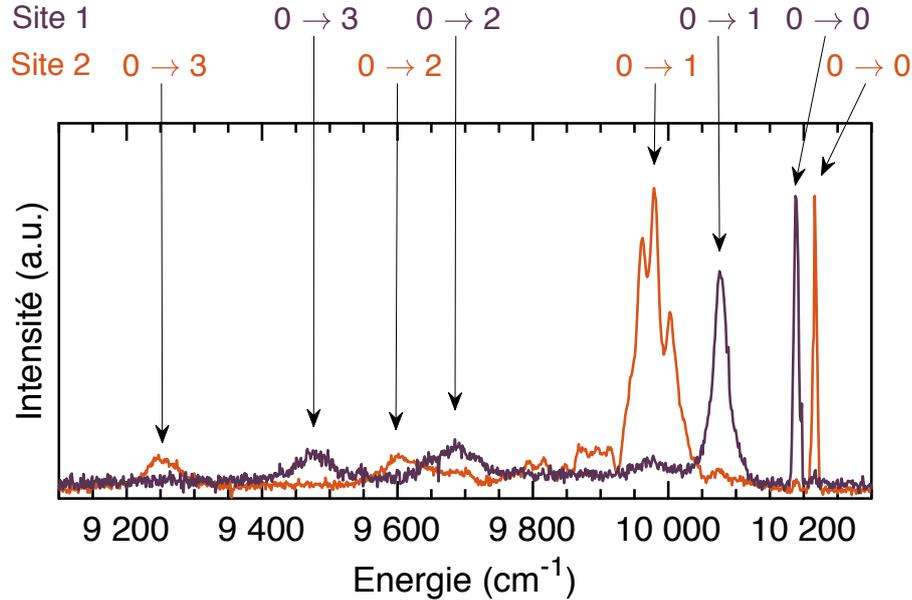


Fig. III.5 Spectre d'émission de Yb^{3+} dans le site 1 (violet) et dans le site 2 (orange) de Y_2SiO_5 à 10 K. L'excitation se fait sur la transition $0 \rightarrow 2$ pour chaque site : 919 nm pour le site 1 et 902 nm pour le site 2. Les transitions correspondantes à ces raies d'émission sont explicitées au dessus.

le Pr^{3+} [96], occupent principalement le site de plus grand volume, donc encore une fois le site de coordinence 7 dans Y_2SiO_5 . Si l'on regarde l'absorption de $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, le site qui absorbe le plus est bien celui qui possède les éclatements de champs cristallin les plus petits [114]. Dans le cas de Yb^{3+} , l'attribution des deux sites cristallographiques aux sites spectroscopiques pourrait être confirmée expérimentalement en effectuant des mesures sur la modulation de l'enveloppe d'échos de spins électroniques (ESEEM). Cette technique permettrait de sonder les distances et les orientations relatives entre les ions Yb^{3+} et les ions Y^{3+} [110].

III.3.2 Spectroscopie haute résolution

Durant le reste de l'étude de spectroscopie optique de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 , nous nous focaliserons sur la transition optique entre les niveaux ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$ et ${}^2\text{F}_{5/2}(0)$. Les largeurs homogènes optiques reliant les autres niveaux sont bien plus grandes que celles des transitions (0)-(0) à basse température du fait de relaxations par émission de phonons. C'est dans cette transition (0)-(0) que réside l'intérêt pour des applications en traitement quantique de l'information [28].

Les spectres d'absorption haute résolution des transitions (0)-(0) ont été obtenus sans champ magnétique externe en scannant la fréquence de la diode laser mono-mode de largeur spectrale 1 MHz. Ces spectres ont été mesurés selon différentes polarisations du

	Level	$^2\text{F}_{7/2}$ Energy (cm^{-1})	$^2\text{F}_{5/2}$ Energy (cm^{-1})	T_1 (ms)
Site 1	0	0	10189	0.87
	1	111	10391	
	2	499	10874	
	3	709		
Site 2	0	0	10216	1.3
	1	234	10505	
	2	612	11076	
	3	970		

Tableau III.1 – Énergies des niveaux de champ cristallin de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 ainsi que les temps de vie radiatifs des niveaux $^2\text{F}_{5/2}(0)$ aux basses températures.

champ électrique \mathbf{E} de la lumière. Pour les spectres ayant $\mathbf{E} \parallel D_2$ et $\mathbf{E} \parallel b$, le vecteur d'onde \mathbf{k} est parallèle à D_1 et pour $\mathbf{E} \parallel D_1$, on a $\mathbf{k} \parallel D_2$, voir figure III.6. Les énergies du centre de ces deux transitions ont été précisément déterminées. Elles sont de $10\,188.87\text{ cm}^{-1}$ (981.463 nm dans le vide) pour le site 1 et de $10\,216.06\text{ cm}^{-1}$ (978.854 nm dans le vide) pour le site 2 pour une température de 10 K. Les deux raies ont une partie centrale étroite correspondante aux isotopes de spin nucléaire nul $I = 0$. Nous pouvons voir un élargissement, voire une structure sur les cotés des raies sous certaines polarisations, comme le montrent les flèches sur le spectre $\mathbf{E} \parallel D_2$ du site 2. Ces structures sont attribuées aux structures hyperfines à champ nul du $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I = 1/2$, abondance naturelle de 14,3%) et $^{173}\text{Yb}^{3+}$ ($I = 5/2$, abondance naturelle de 16,1%) qui s'étendent sur environ 6-7 GHz dans l'état fondamental (voir dans la suite du manuscrit le spectre de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, figure V.4). Toutes les raies ont pu être ajustées avec une ou bien plusieurs Lorentziennes comme sur la figure III.7 où il a été possible d'intégrer la structure hyperfine de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ déterminée lors d'un travail ultérieur sur un échantillon enrichi en cet unique isotope. Des raies de forme Lorentzienne ont été observées dans plusieurs autres cristaux dopés terres rares [46, 49]. Selon Stoneham [119], un élargissement Lorentzien correspond à des perturbations créées par une faible concentration de défauts ponctuels. Cet élargissement pourrait ici être dû aux ions Yb^{3+} eux-mêmes dispersés dans la matrice. Les largeurs à mi-hauteur des parties centrales des raies ajustées avec une seule Lorentzienne sont de 2.2 GHz pour le site 1 et 1.7 GHz pour le site 2. Ces valeurs sont probablement plus grandes que les valeurs réelles de la largeur inhomogène de par la contribution des autres isotopes qui élargit artificiellement les spectres. Si l'on enlève la contribution de ces autres isotopes la largeur de raie mesurée est plus petite. C'est le cas de la courbe du site 2 $\mathbf{E} \parallel D_2$ figure III.7 qui donne une largeur de 1.4 GHz pour la raie des isotopes $I=0$. D'après nos mesures présentées dans les chapitres ultérieurs, la contribution de la largeur homogène dans ces largeurs de raie est négligeable. On peut donc dire que ces largeurs correspondent aux largeurs inhomogènes que l'on notera Γ_{inh} . Il est important de préciser que les largeurs inhomogènes sont très dépendantes des conditions de croissance des cristaux [46, 50].

Nous pouvons voir sur la figure III.6 que les coefficients d'absorption dépendent énormément de la polarisation de la lumière incidente. Certains coefficients atteignent des

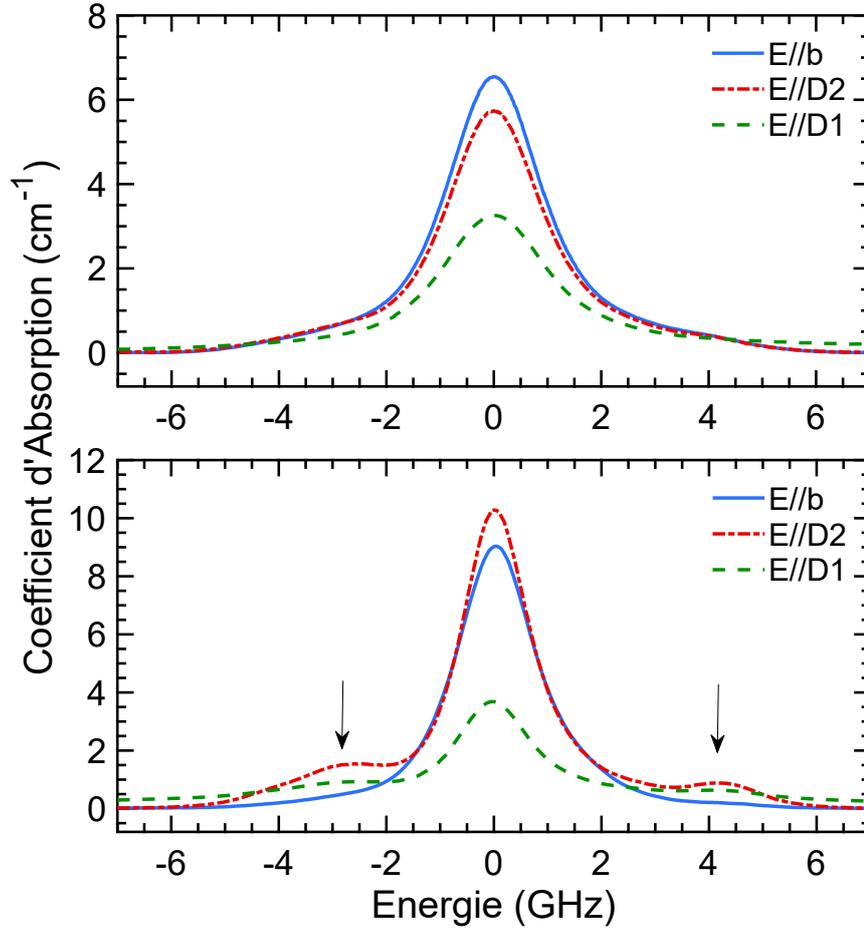


Fig. III.6 Spectres d'absorption haute résolution à 10 K de la raie (0)-(0) de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 dans le site 1 (courbe du haut) et dans le site 2 (courbe du bas) pour différentes polarisations de la lumière, voir légende.

valeurs importantes telles que 6.5 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel b$ pour le site 1) et 10.3 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel D_2$ pour le site 2). Dans les deux sites, l'absorption pour $\mathbf{E} \parallel D_1$ est la plus faible. La force d'oscillateur moyenne P correspondante aux deux sites a été calculée selon l'équation (III.1) en considérant un peuplement égal des ions Yb^{3+} dans les deux sites. En effet, les rayons ioniques de Yb^{3+} et Y^{3+} sont relativement proches (0.998 \AA pour Yb^{3+} contre 1.032 \AA pour Y^{3+} en coordinance 6 [96]). Les valeurs de P calculées sont de 5.0×10^{-7} pour le site 1 et 6.4×10^{-7} pour le site 2. Cette formule ne prend pas en compte la correction en indice de réfraction. N est la concentration nominale en Yb^{3+} dans le site donné et est estimée à $4.67 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, k est le coefficient d'absorption (cm^{-1}) et $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde (cm^{-1}).

$$P = \frac{1.13 \times 10^{12}}{N} \int k(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{III.1})$$

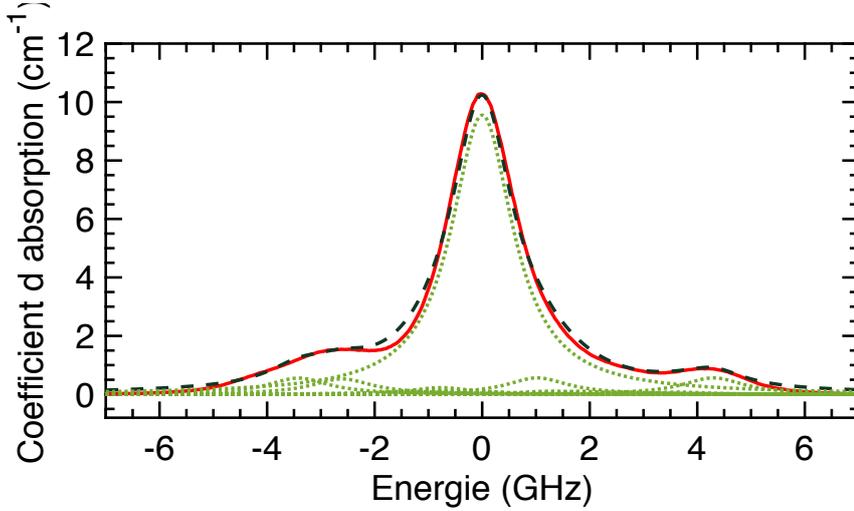


Fig. III.7 Spectre d'absorption haute résolution à 10 K de la raie (0)-(0) de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 dans le site 2 ajustée par des lorentziennes : Une raie correspondante à l'isotope $I=0$ ainsi que 16 raies correspondantes à la structure de $^{171}Yb^{3+}$, déterminée dans la suite du manuscrit. La largeur des raies est ici de 1.4 GHz.

III.3.3 Comparaison aux autres terres rares

De grandes forces d'oscillateur sont un atout pour un matériau pour le traitement quantique de l'information. En effet, plus une transition est forte, plus sa fréquence de Rabi est importante, et donc plus des pulses courts peuvent être utilisés pour créer ou manipuler des états de superpositions [143]. Un autre paramètre important est la proportion de photons émis dans la transition (0)-(0), la transition d'intérêt, par rapport à ceux émis dans les transitions (0)-(1,2,3), appelé taux de branchement optique. Ce taux de branchement limite l'efficacité de détection des ions par mesure de la fluorescence sur la transition (0)-(0). En utilisant une cavité adaptée à la fréquence de celle-ci, il est possible d'améliorer ce taux de branchement par effet Purcell [83]. Cette augmentation sera d'autant plus efficace que le taux de branchement initial sera élevé [62, 52]. Il est possible d'évaluer le taux de branchement en calculant le temps d'émission spontané T_{spont} qui correspond au temps que mettrait l'état excité optique à relaxer dans l'état fondamental si l'atome était considéré comme un système à deux niveaux. T_{spont} est relié au moment dipolaire de la transition de l'atome, qui peut être calculé à partir de la force d'oscillateur [104, 45] selon la formule (III.2). Dans cette formule e et m sont la charge et la masse de l'électron, ν est la fréquence de la transition, n est l'indice de réfraction, c est la vitesse de la lumière dans le vide, ϵ_0 est la permittivité du vide et enfin P est la force d'oscillateur de la transition. Le taux de branchement correspond alors au rapport T_1/T_{spont} .

$$T_{spont} = \left(\frac{2\pi e^2 n e^2 \nu^2}{\epsilon_0 m c^3} P \right)^{-1} \quad (\text{III.2})$$

Le tableau III.2 répertorie les valeurs de Γ_{inh} , forces d'oscillateur, taux de branche-

Ion	Transition	λ (nm)	Γ_{inh} (GHz)	T_1 (ms)	P	T_1/T_{spon}	Ref
Yb ³⁺ Site 1	$^2F_{7/2}-^2F_{5/2}$	981.463	2.2 (50 ppm)	0.87	5.0×10^{-7}	0.12	Ce travail
Yb ³⁺ Site 2	$^2F_{7/2}-^2F_{5/2}$	978.854	1.4 (50 ppm)	1.3	6.4×10^{-7}	0.2	Ce travail
Er ³⁺ Site 1	$^4I_{15/2}-^4I_{13/2}$	1536.478	0.18 (10 ppm)	11.4	2.6×10^{-7}	0.075	[31, 104]
Eu ³⁺ Site 1	$^5D_0-^7F_0$	579.879	1.7 (1000 ppm)	2.0	3.4×10^{-8}	0.022	[31, 104]
Eu ³⁺ Site 2	$^5D_0-^7F_0$	580.049	1.4 (1000 ppm)	1.6	1×10^{-8}	0.018	[31, 104]
Pr ³⁺ Site 1	$^3H_4-^1D_2$	605.977	4.4 (1000 ppm)	0.164	3×10^{-7}	0.027	[31, 104]
Pr ³⁺ Site 2	$^3H_4-^1D_2$	607.934	2.5 (1000 ppm)	0.222	2×10^{-8}	0.036	[31, 104]

Tableau III.2 – Résumé des propriétés optiques de certains ions de terres rares dans Y₂SiO₅.

ment calculés ainsi que ces valeurs pour des transitions (0) - (0) usuelles d'autres ions de terres rares dans Y₂SiO₅. Pour des soucis de comparaison, les largeurs inhomogènes sont données avec la concentration en ions de terres rares, car fortement dépendantes de ce paramètre. Dans ce tableau, nous pouvons voir que la force d'oscillateur de Yb³⁺ figure parmi les plus élevées des terres rares étudiées dans Y₂SiO₅ pour le traitement quantique de l'information. Il existe cependant d'autres cristaux dopés terres rares qui possèdent de grandes forces d'oscillateur combinées à de courts T_1 qui sont également attractifs, comme par exemple Nd³⁺:YVO₄ ($P = 8 \times 10^{-6}$, $T_1 = 366 \mu s$ [104]) ou bien ¹⁷¹Yb³⁺:YVO₄ ($P = 3 \times 10^{-6}$, $T_1 = 267 \mu s$ [52]) ou encore Pr³⁺:Y₃Al₅O₁₂ ($P = 1.5 \times 10^{-6}$, $T_1 = 230 \mu s$ [104]).

Les taux de branchements de Yb³⁺ sont également parmi les meilleurs dans Y₂SiO₅ avec 12% et 20% des photons émis dans la transition (0)-(0) contre 7.5% pour Er³⁺ ou bien aux alentours de 2% pour Eu³⁺, soit un ordre de grandeur plus petit. Là encore, certains matériaux possèdent des taux de branchements optiques plus élevés, comme Tm³⁺:LiNbO₃ où 44% des photons sont émis dans la transition d'intérêt [104].

En conclusion, Yb³⁺:Y₂SiO₅ possède un excellent compromis de toutes ces propriétés optiques, qui font de lui un matériau très attractif pour le traitement quantique de l'information. D'autant plus que Y₂SiO₅ est une matrice ayant peu de bruit magnétique et dans laquelle les temps de cohérence des ions de terres rares sont longs, en général.

III.4 Spectroscopie magnétique

Cette partie porte sur les propriétés statiques du spin électronique de Yb³⁺ ainsi que de l'interaction hyperfine dans le cas de ¹⁷¹Yb³⁺ et ¹⁷³Yb³⁺. L'étude de la dynamique de ces transitions de spin sera étudiée dans les chapitres IV et V de ce manuscrit. Cette étude complète également certaines études précédentes dans lesquelles les propriétés magnétiques de Yb³⁺:Y₂SiO₅ ont été étudiées seulement selon certaines directions de champ magnétique [122, 191].

III.4.1 Spectre RPE

Lorsque le champ magnétique n'est ni aligné selon l'axe b ni dans le plan D_1D_2 , chaque site occupé par Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 se divise en deux sous sites magnétiquement non équivalents. Ceci explique pourquoi la plupart du temps, 4 raies correspondant aux isotopes $I=0$ de Yb^{3+} sont visibles sur les spectres RPE. De nombreuses autres raies sont également visibles, ce qui est dû à la présence des isotopes $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I=1/2$) et $^{173}\text{Yb}^{3+}$ ($I=5/2$). Sur la figure III.8 nous pouvons voir un spectre RPE pour un champ magnétique pointant à 160° depuis D_1 dans le plan D_1D_2 à 9 K. Pour cette orientation du champ magnétique, les sous sites du site 1 et 2 sont confondus. Ce spectre montre seulement les raies des transitions de spin électronique du site 1. La raie centrale à 103.5 mT correspond aux isotopes à spin nucléaire nul. Elle est bien plus intense que les raies de part et d'autres qui correspondent aux isotopes $^{171}\text{Yb}^{3+}$ et $^{173}\text{Yb}^{3+}$ présents respectivement à 14.3% et 16.1% en concentration. Les deux raies correspondantes à l'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ de spin nucléaire $I=1/2$ sont placées à 76.1 et 131.2 mT. Les autres raies correspondent à l'isotope $^{173}\text{Yb}^{3+}$ de spin nucléaire $I=5/2$. Nous voyons pour cet isotope un peu plus de raies que les 6 attendues théoriquement. Ces raies sont attribuées à des transitions changeant le nombre quantique magnétique de spin m_I , normalement interdites. Il est possible qu'un léger mélange entre les niveaux soit encore présent à ces champs magnétiques, autorisant partiellement certaines transitions. De plus, pour cet isotope, des interactions quadrupolaires sont présentes, changeant légèrement la position des niveaux.

Les raies sont étroites à bas champ magnétique. Des largeurs de 12 MHz ont été mesurées ce qui rend possible le couplage à des résonateurs micro-ondes de grande finesse [60]. Les transitions de spin électronique correspondantes aux autres niveaux $^2F_{7/2}(1,2,3)$ ne sont pas visibles, car ces niveaux ne sont pas peuplés à ces températures ($9\text{ K} \approx 6.3\text{ cm}^{-1} \ll 100\text{ cm}^{-1}$, voir tableau III.1).

III.4.2 Détermination des tenseurs \mathbf{g}

Des variations angulaires du champ magnétique dans les trois plans bD_1 , bD_2 et D_1D_2 visibles sur la figure III.9 ont permis de calculer le tenseur \mathbf{g} des ions Yb^{3+} . La position des raies correspondantes aux ions de spin nucléaire $I=0$ a été ajustée à l'Hamiltonien de spin $\mathcal{H}_{Spin} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$, comme expliqué paragraphe I.4.1. La symétrie C_2 reliant les sous sites d'un même site a été prise en compte dans l'ajustement.

Dans cette expérience, le champ magnétique est fixe et c'est l'échantillon que l'on fait tourner dans la cavité. Lors de l'ajustement, trois angles ont été introduits pour tenir compte de la désorientation du champ magnétique dans chaque plan de rotation. En effet l'échantillon est suffisamment petit pour qu'il y ait des incertitudes de l'ordre de quelques degrés lors de sa découpe ou bien lors de son positionnement dans la cavité micro-onde. En prenant cela en compte, nous pouvons voir sur la figure III.9 que l'ajustement aux données expérimentales est excellent. Pour le site 1, les angles de désorientation ajustés sont tous inférieurs à 2° . Étonnamment, ces angles sont plus grands pour le site 2, allant jusqu'à 7° lors de la variation dans le plan D_1D_2 . Nous pouvons voir sur la figure III.9 C) que les deux sous sites du site 1 sont quasiment confondus pour la variation dans le plan D_1D_2 , cependant ce n'est pas le cas pour les sous sites du site 2. Pour un champ

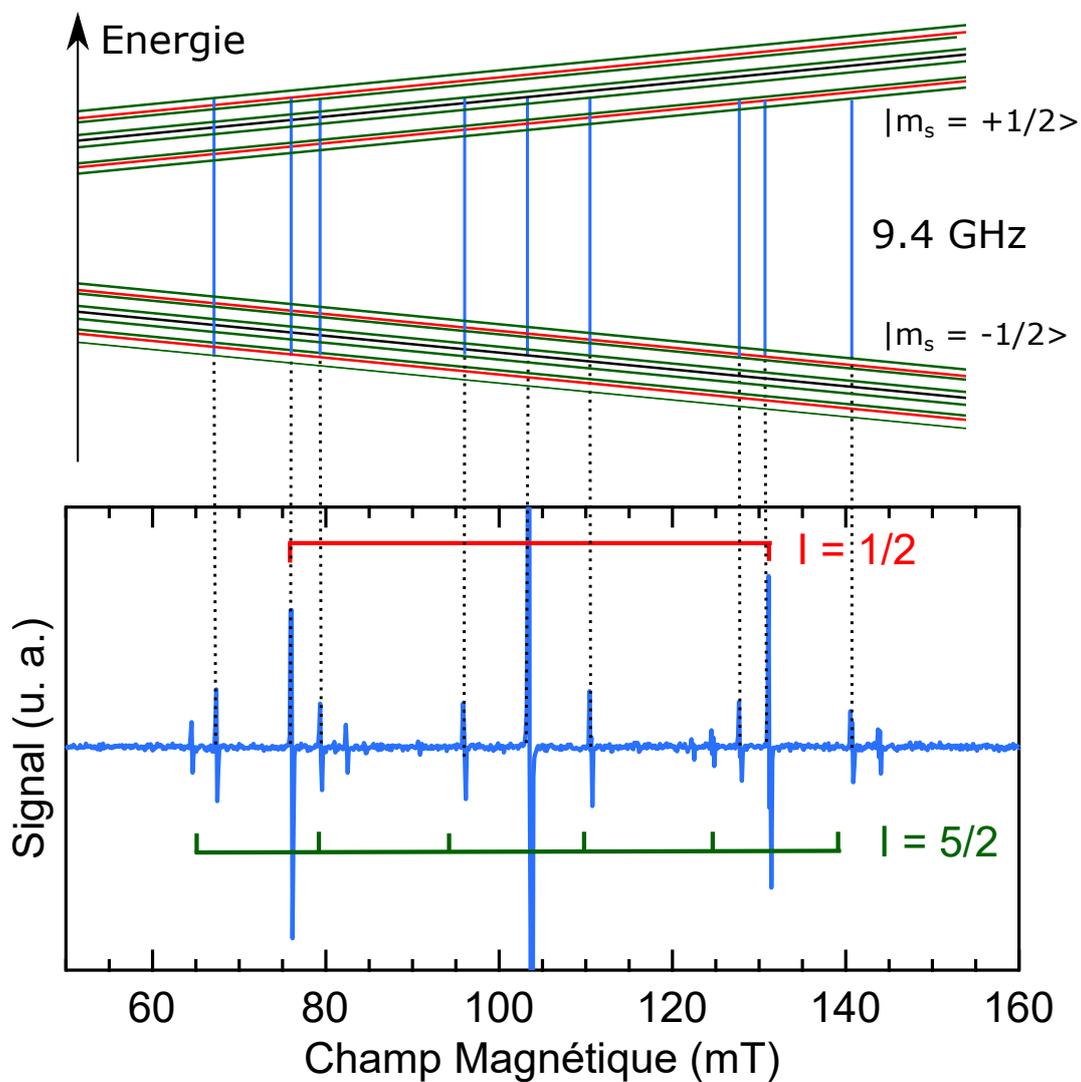


Fig. III.8 Diagramme d'énergie et spectre RPE de Yb^{3+} dans le site 1 de Y_2SiO_5 pour une direction du champ magnétique à 160° depuis D_1 dans le plan D_1D_2 à 9 K. Isotopes : Noir = $I=0$, Rouge = $1/2$, Vert = $5/2$. Les différentes raies de part et d'autre de la grande raie centrale ($I=0$) sont attribuées aux différents isotopes $^{171}\text{Yb}^{3+}$ et $^{173}\text{Yb}^{3+}$.

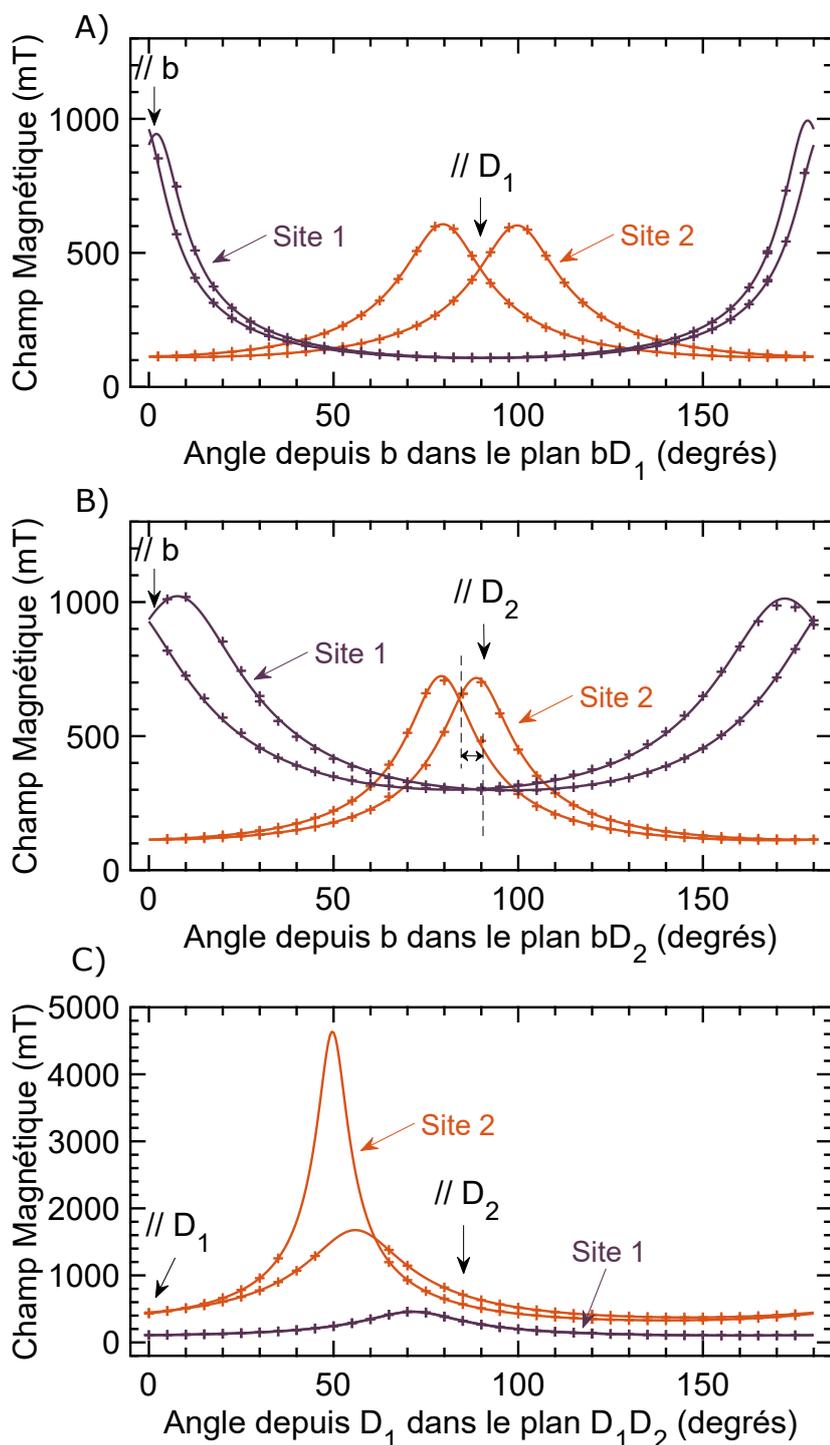


Fig. III.9 Valeurs des champs magnétiques correspondants aux transitions RPE pour les isotopes $I=0$ dans les plans : A) bD_1 , B) bD_2 et C) D_1D_2 de Yb^{3+} dans le site 1 (mauve) et site 2 (orange) dans Y_2SiO_5 . Croix : valeurs expérimentales; lignes : ajustement sur l'Hamiltonien de spin.

g	Nd ³⁺		Yb ³⁺		Er ³⁺	
	Site 1	Site 2	Site 1	Site 2	Site 1	Site 2
g_x	-1.47	0.00(5)	-0.31	-0.13	0.00(5)	0.55
g_y	-1.02	1.99	-1.60	-1.50	1.79	1.70
g_z	4.20	3.83	6.53	6.06	14.83	15.54
α (°)	-98.43	-0.34	252.8	59.1	207	261
β (°)	39.34	1.45	88.7	11.8	53	100
γ (°)	96.41	0.56	113.18	347.4	247	103

Tableau III.3 – Valeurs principales des tenseurs \mathbf{g} ainsi que leurs angles d'Euler (convention zxz) dans le repère D_1D_2b .

magnétique de 412 mT, les sous sites du site 1 sont séparés de 1.2 mT alors que ceux du site 2 sont séparés de 21.3 mT. Une explication à cela pourrait être une distorsion due à la substitution des ions Y^{3+} par Yb^{3+} , différente dans les deux sites, modifiant légèrement l'axe C_2 de symétrie local. Le tableau III.3 donne les valeurs principales ainsi que les angles des directions principales des tenseurs déterminés. Les tenseurs dans la base D_1D_2b ainsi que les angles de désorientation sont donnés dans l'annexe A.2. La définition des matrices de rotations est donnée en annexe A.1. Ces valeurs ont été confirmées par la suite avec un très bon accord par spectroscopie optique, voir paragraphe III.6.

Pour comparaison, les valeurs déterminées précédemment pour l'erbium par Olivier Guillot-Noël *et. al.* [68] ainsi que pour le néodyme par Robert Marino [193] dans Y_2SiO_5 sont également données dans le tableau III.3. On voit que les valeurs principales de \mathbf{g} pour Yb^{3+} se situent entre celles de Nd^{3+} et de Er^{3+} . Ce compromis comporte des avantages. En effet, de grandes valeurs de g sont synonymes de grands moments dipolaires magnétiques μ . Cela implique de fortes transitions de spin électronique, et donc potentiellement de forts couplages possibles avec des cavités ou bien des résonateurs micro-ondes. Cependant, cela implique également que les interactions spin-spin sont importantes et que les niveaux d'énergies sont plus sensibles aux perturbations magnétiques. On s'attend donc à des temps de cohérence courts. Nous y reviendrons par la suite.

La figure III.13 montre les variations du facteur g effectif calculé pour des variations de l'orientation du champ magnétique dans les plans D_1b , D_2b et D_1D_2 . Pour le site 1, la plus grande valeur principale est 6.53 pour un champ magnétique proche de l'axe D_1 . Pour le site 2, la plus grande valeur principale est 6.06, pour \mathbf{B} proche de b . Pour les deux sites, le tenseur \mathbf{g} est très anisotrope, ce qui explique les grandes variations visibles sur la figure III.13.

III.4.3 Isotopes à spin $I > 0$

Les transitions de spin électronique des isotopes à spin nucléaire $I=1/2$ et $I=5/2$ n'ont pas exactement les mêmes énergies que celles des isotopes $I=0$. Nous pouvons le voir sur la figure III.8. Cela est dû à l'interaction hyperfine entre le spin de l'électron et le spin du

Site	1	2
A_x (MHz)	0	2
A_y (MHz)	-2140	1490
A_z (MHz)	-5302	-4760
α (°)	247	51
β (°)	67	11
γ (°)	122	12

Tableau III.4 – Valeurs principales des tenseurs \mathbf{A} de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 dans l'état fondamental $^2\text{F}_{7/2}(0)$ ainsi que leurs angles d'Euler (convention zxz) dans le repère D_1D_2b .

noyau, à l'effet Zeeman nucléaire et, pour l'isotope $I=5/2$, à l'interaction quadupolaire. Ici nous allons négliger ce dernier car de second ordre [107]. Pour ces isotopes, l'Hamiltonien de spin s'écrit :

$$\mathcal{H}_{Spin} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} - \mu_N g_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{I} \quad (\text{III.3})$$

où μ_B est le magnéton de Bohr électronique, μ_N est le magnéton nucléaire, \mathbf{A} représente le tenseur hyperfin de l'isotope considéré, \mathbf{S} et \mathbf{I} sont respectivement les opérateurs de spin effectif électronique et de spin nucléaire et g_n est le facteur gyromagnétique nucléaire de l'isotope considéré ($g_n = 0.9885$ pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$). La structure hyperfine de l'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I=1/2$) comporte 4 niveaux : $|\uparrow, \uparrow\rangle$, $|\uparrow, \downarrow\rangle$, $|\downarrow, \uparrow\rangle$ et $|\downarrow, \downarrow\rangle$ où \uparrow symbolise l'état quantique du spin électronique $m_S = +1/2$ et \uparrow celui du spin nucléaire $m_I = +1/2$. Sauf en cas de mélange des niveaux de spin en terme de m_S , m_I , il n'y a que deux transitions RPE correspondantes à $\Delta m_I = 0$, comme on le voit dans la figure III.8. La structure hyperfine de l'isotope $^{173}\text{Yb}^{3+}$ ($I=5/2$) est normalement composée de 12 niveaux ce qui correspond à 6 transitions RPE. Les raies supplémentaires présentes pour cet isotope sur le spectre présenté figure III.8 correspondent très certainement à des transitions partiellement autorisées du fait de mélanges de fonctions d'onde.

Afin de déterminer le tenseur \mathbf{A} de l'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$, les variations angulaires des transitions correspondantes dans les plans bD_1 , bD_2 et D_1D_2 ont été ajustées à un Hamiltonien de spin identique à celui décrit dans l'équation (III.3). Le tenseur \mathbf{g} ainsi que les angles de dés-alignement préalablement déterminés pour chaque site ont été utilisés. La figure III.10 montre les variations angulaires des champs magnétiques correspondants aux deux transitions RPE des ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans chaque sites et chaque sous-sites. L'ajustement reproduit très bien ces variations. Les valeurs principales ainsi que les directions propres des tenseurs \mathbf{A} sont données dans le tableau III.4. Les tenseurs dans la base D_1D_2b ainsi que les angles de désorientation sont donnés dans l'annexe A.4.

Pour chacun des sites, le ratio entre les grands éléments des tenseurs A_{ij} et g_{ij} est presque constant ($A_{ij}/g_{ij} \approx -0.0264$ pour le site 1, $A_{ij}/g_{ij} \approx -0.0259$ pour le site 2). Si l'on considère un multiplet pur en terme de J , nous avons $A_{ij}/g_{ij} = A_J/g_J$ où A_J est indépendant de m_J . Les tenseurs \mathbf{g} et \mathbf{A} ont donc les mêmes directions propres. Dans $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, le mélange de J est très faible car l'écart d'énergie entre les multiplets $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ ($10\,000\text{ cm}^{-1}$) est bien supérieur aux écarts de champ cristallin ($< 1000\text{ cm}^{-1}$).

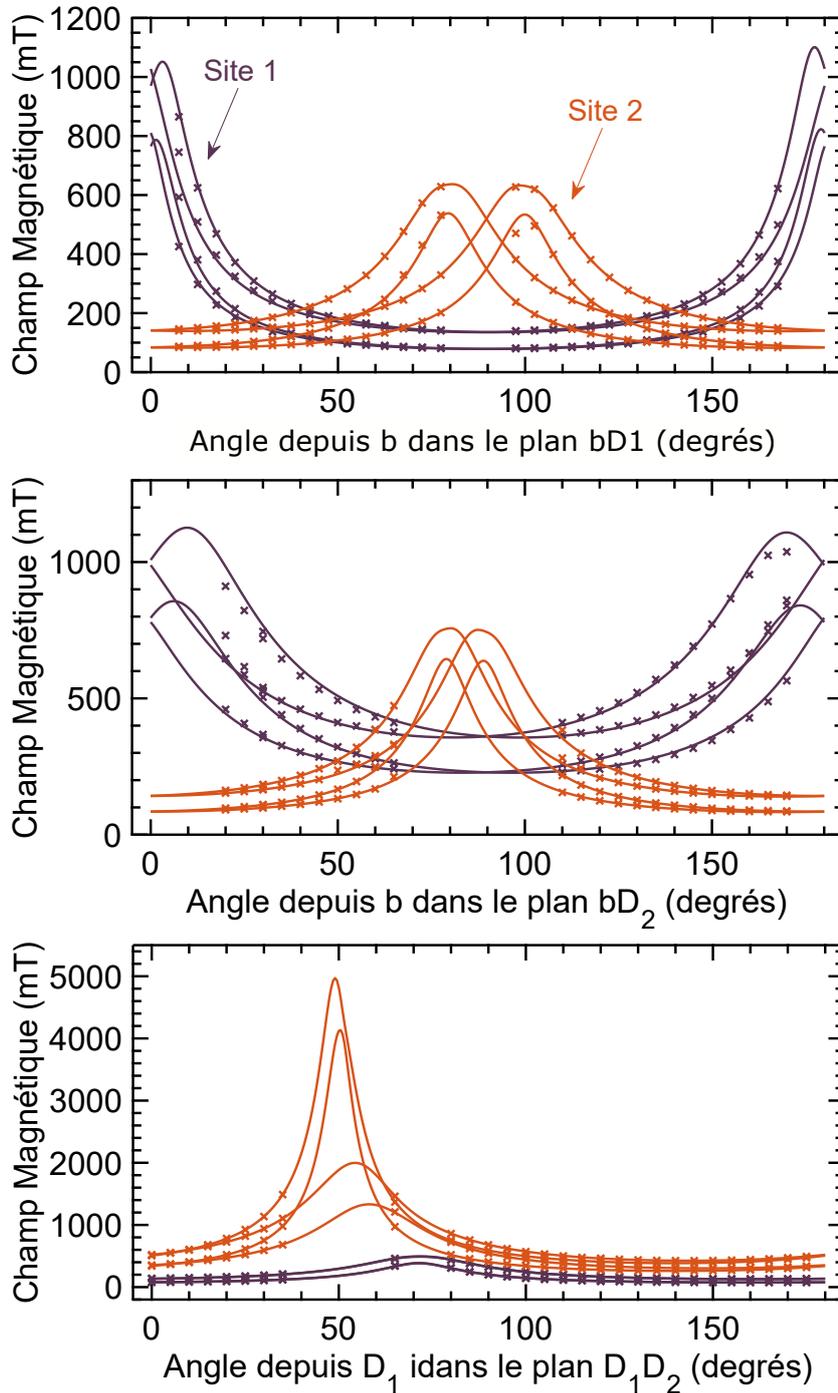


Fig. III.10 Valeurs du champ magnétique correspondant aux transitions RPE pour l'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I=1/2$) dans les plans : A) bD_1 , B) bD_2 et C) D_1D_2 de Yb^{3+} dans le site 1 (mauve) et site 2 (orange) dans Y_2SiO_5 . Croix : valeurs expérimentales ; lignes : ajustement sur l'Hamiltonien de spin.

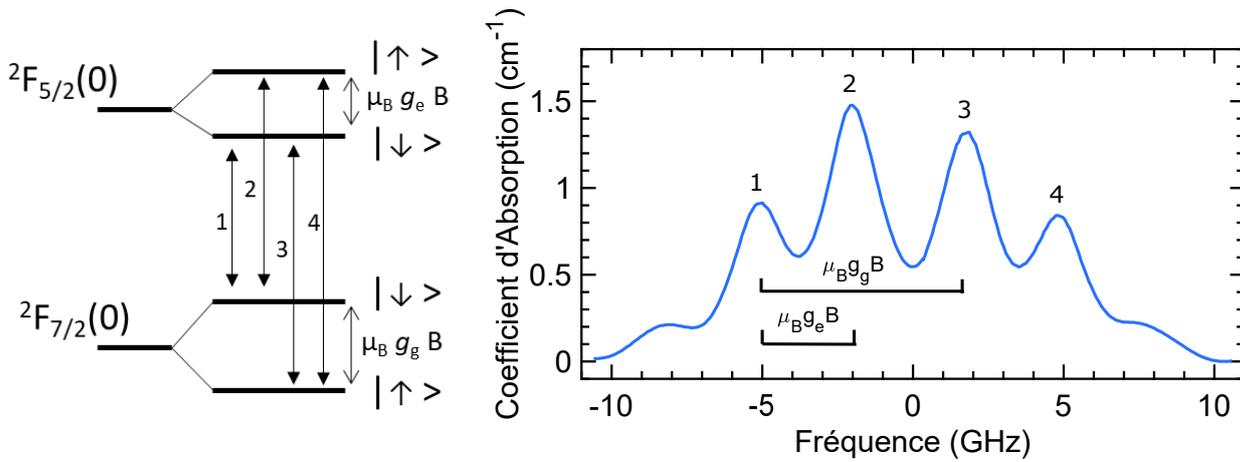


Fig. III.11 Gauche : Schéma des niveaux Zeeman. Droite : Spectre de transmission de Yb^{3+} dans le site 1 de Y_2SiO_5 pour un champ magnétique de 217 mT selon l'axe D_2 à 10 K. Les transitions optiques numérotées correspondent à celles du schéma.

Les directions des tenseurs \mathbf{g} et \mathbf{A} sont donc très proches. La déviation entre les valeurs principales de g et A pour le site 2 est légèrement plus importante que dans le site 1. Cela est sûrement dû à un mélange de J légèrement plus important dû à des interactions de champ cristallin plus fortes du fait de distances aux ions Y^{3+} plus petites dans ce site, voir le paragraphe III.3.1.

La structure hyperfine de l'ion $^{173}\text{Yb}^{3+}$ ($I=5/2$) est discutée en annexe A.5.

III.5 Détermination optique des tenseurs \mathbf{g} de l'état excité optique $^2F_{5/2}$

Le tenseur \mathbf{g} de l'état excité $^2F_{5/2}$ a pu être déterminé en effectuant des spectres de transmission optiques pour différentes orientations de champ magnétique. L'intensité du champ magnétique est constante et vaut 217 mT à 10 K au centre du cristal, où passe le faisceau laser. Ce champ magnétique est étalonné connaissant le tenseur g de l'état fondamental. Les largeurs inhomogènes des transitions $^2F_{7/2}(0) \rightarrow ^2F_{5/2}(0)$ entre les niveaux de spins $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ (voir schéma figure III.11) sont suffisamment étroites pour être résolues à ces champs magnétiques.

Le spectre de transmission sur la figure III.11 correspond à un champ magnétique selon l'axe D_2 . Dans cette configuration, le facteur g effectif dans l'état fondamental, g_g , est plus grand que celui dans l'état excité, g_e . L'écart fréquentiel entre les raies 1 et 3 est proportionnel à g_g , et celui entre les raies 1 et 2 est proportionnel à g_e . Ces écarts ont été mesurés en faisant varier la direction du champ magnétique dans les plans bD_1 , bD_2 et D_1D_2 , et ont permis la détermination du tenseur \mathbf{g} de l'état excité. La figure et le

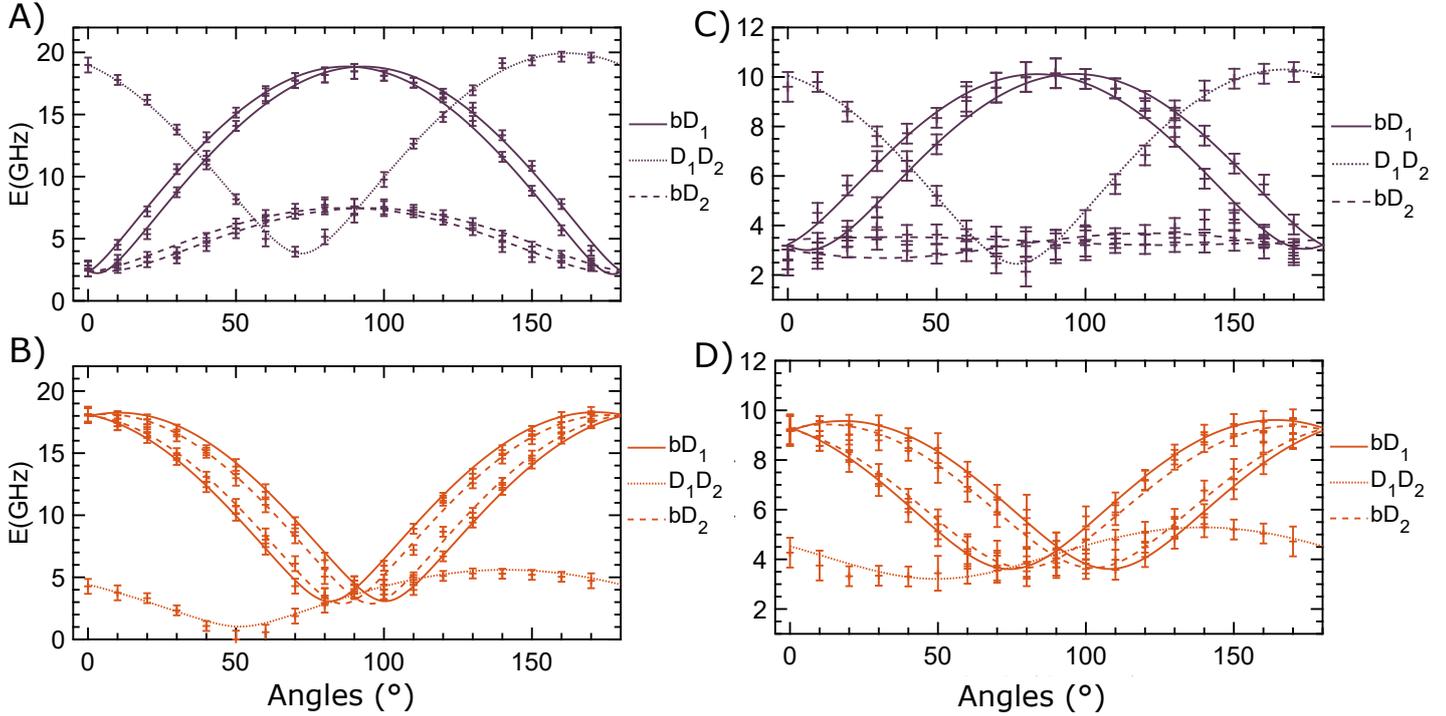


Fig. III.12 Variations angulaires des énergies des transitions Zeeman dans les plans D_1b , D_2b et D_1D_2 pour le site 1 A) et C), le site 2 : C) et D), le niveau fondamental : A) et B) et le niveau excité : B) et D) pour un champ magnétique valant 217 mT. Les valeurs expérimentales sont symbolisées par des croix et les lignes représentent l'ajustement aux Hamiltoniens de spin.

schéma correspondant au dispositif expérimental sont présentés figure III.1. Les variations mesurées sont visibles sur la figure III.12 ainsi que l'ajustement à l'hamiltonien de spin de l'état fondamental ainsi que l'état excité qui est excellent. Dans un premier temps, l'alignement de l'échantillon a été estimé en utilisant le tenseur \mathbf{g} de l'état fondamental $^2F_{7/2}(0)$ déterminé précédemment par RPE. Cet alignement a ensuite été utilisé pour l'ajustement à un Hamiltonien de spin pour l'état excité $^2F_{5/2}(0)$ de la même façon que pour l'état fondamental. Les valeurs de g_g (0.72 pour le site 1 et 5.95 pour le site 2) et g_e (1.06 pour le site 1 et 3.05 pour le site 2) pour $\mathbf{B} \parallel b$ sont proches de celle déterminée dans une étude précédente [191] (pour g_g , 0.6 ± 0.1 pour le site 1 et 5.64 ± 0.03 pour le site 2, pour g_e , 1.1 ± 0.1 pour le site 1 et 2.86 ± 0.03 pour le site 2). Les variations du facteur g effectif ainsi calculées pour des variations de l'orientation du champ magnétique dans les plans D_1b , D_2b et D_1D_2 sont visibles figure III.13.

Le tableau III.5 donne les valeurs principales ainsi que les directions propres du tenseur \mathbf{g} de Yb^{3+} dans l'état excité $^2F_{5/2}(0)$ pour les deux sites. Les tenseurs dans la base D_1D_2b ainsi que les angles de désorientation sont donnés dans l'annexe A.3. Pour un niveau de champ cristallin pur en terme de m_J , il est possible d'exprimer g_{zz} tel que $g_{zz} = 2g_J m_J$, où g_J est le facteur de Landé. Dans le cas de Yb^{3+} nous avons $m_J = 7/2$ pour $^2F_{7/2}$, donc $g_{zz,g} = 8$, et $m_J = 5/2$ pour $^2F_{5/2}$, donc $g_{zz,e} = 4.3$. Il y a donc un

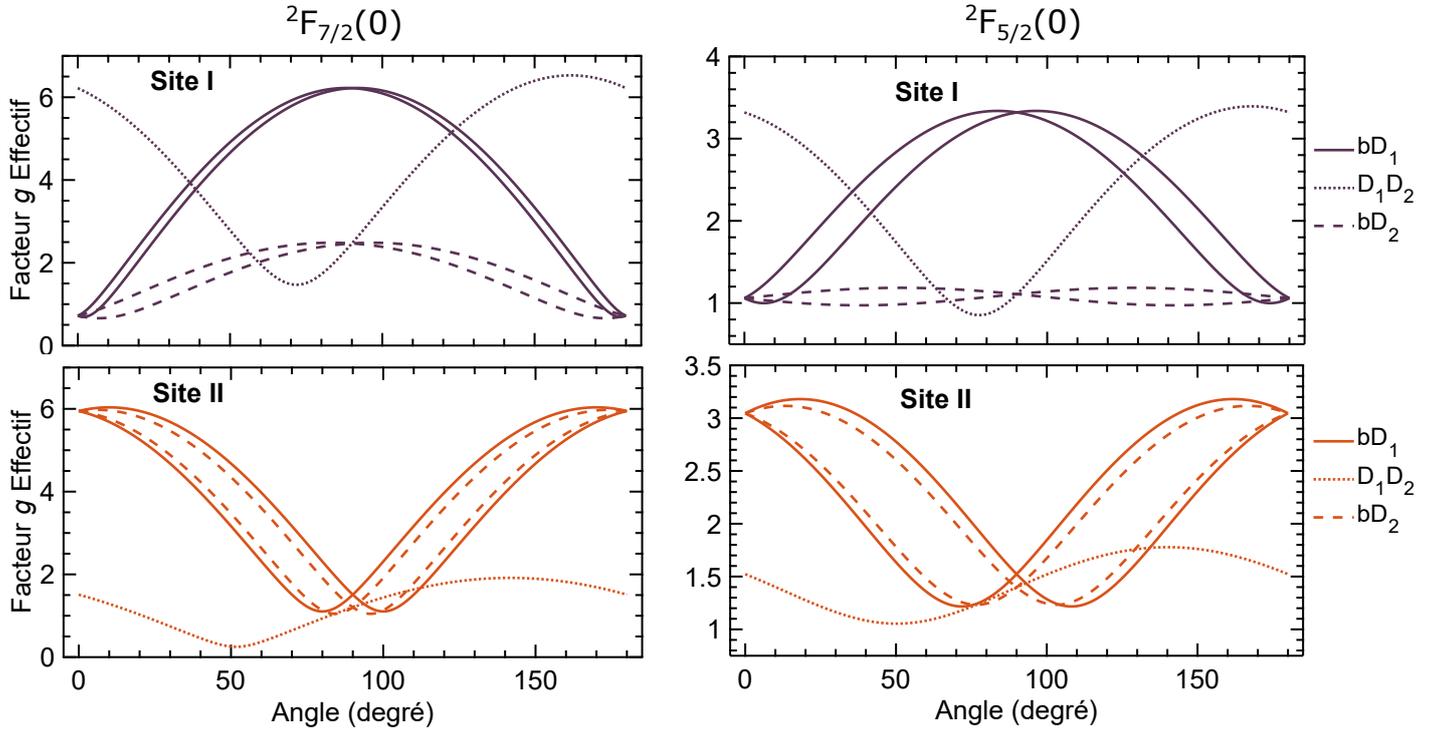


Fig. III.13 Variations du facteur g effectif dans les trois plans bD_1 , bD_2 et D_1D_2 calculé à partir de l'Hamiltonien de spin ajusté pour Yb^{3+} dans les deux sites de Y_2SiO_5 dans l'état fondamental $^2F_{7/2}(0)$ (gauche) et l'état excité $^2F_{5/2}(0)$ (droite).

facteur 2 entre $g_{zz,g}$ et $g_{zz,e}$. On retrouve ce facteur 2 dans les valeurs propres maximales des tenseurs déterminés de l'état fondamental, g_g , et de l'état excité g_e , synonyme que les niveaux de champs cristallins de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 sont relativement purs en terme de m_J . Les directions des axes principaux correspondants à la valeur de g maximale pour l'état excité sont proches de celles dans l'état fondamental, ce qui explique pourquoi les variations de g se ressemblent (voir figure III.13).

De longs temps de cohérence de la transition optique peuvent être obtenus pour un champ magnétique intense appliqué dans des directions où les g effectifs de l'état excité et de l'état fondamental sont grands dans les deux sites. Ce résultat a été démontré dans $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ par Böttger *et. al.* [33] en mesurant un temps de cohérence optique de 4.38 ms pour un champ magnétique de 7 T. À ce champ magnétique, l'écart d'énergie Zeeman dans l'état fondamental est suffisant grand pour que, à 1.5 K, la population se retrouve majoritairement stockée dans le niveau Zeeman de plus basse énergie. Il n'y a donc plus de flip-flops possibles entre les ions Er^{3+} , et les interactions spin-phonons sont fortement réduites du fait du grand écart d'énergie entre les niveaux Zeeman. Les contributions restantes au déphasage des ions proviennent de la diffusion spectrale instantanée ainsi que des fluctuations magnétiques créées par les relaxations des ions Y^{3+} . On pourrait sans doute attendre un effet identique dans $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ avec des champs magnétiques

Site	1	2
g_x	-0.8	-1.0
g_y	1.0	1.4
g_z	3.4	-3.3
α (°)	77	234
β (°)	84	157
γ (°)	173	190

Tableau III.5 – Valeurs principales des tenseurs \mathbf{g} dans l'état excité $^2F_{5/2}(0)$ ainsi que leurs angles d'Euler (convention zxz) dans le repère D_1D_2b .

suffisamment grands dans des directions telles que 50° à partir de b dans le plan bD_1 , où les g effectifs des deux sites dans $^2F_{7/2}(0)$ et $^2F_{5/2}(0)$ sont relativement grands. Cependant, les sous-sites n'étant pas magnétiquement équivalents pour cette direction de \mathbf{B} , on aurait des absorptions optiques moins élevées que dans le plan D_1D_2 ou selon b . Dans le plan D_1D_2 ou selon b , un des deux sites a toujours un g effectif bien plus petit que l'autre, cela obligerait d'utiliser un champ magnétique très intense pour "geler" tous les Yb^{3+} dans le niveau Zeeman de plus basse énergie.

III.6 Raffinement des tenseurs hyperfins A de $^{171}\text{Yb}^{3+}$

Le travail exposé dans ce paragraphe a été réalisé en collaboration avec Alexey Tiranov, Antonio Ortu et Mikael Afzelius de l'Université de Genève. La majorité des mesures ont été réalisées à Genève. Plus de détails sur ce travail ainsi que les conditions expérimentales sont disponibles dans la publication associée [194].

Les mesures présentées dans le paragraphe III.4 ont été réalisées en RPE en bande X à 9.7 GHz. Les résonances de spin électronique correspondantes à cette fréquence se situent à des champs magnétiques relativement élevés (de 0.1-3 T, voir figure III.9). À ces champs magnétiques, l'interaction Zeeman est bien plus grande que l'interaction hyperfine. Par conséquent, il y a très peu de mélanges entre les états de spins électroniques et nucléaires, et les états propres sont très proches des états purs en m_S, m_I : $|1_g\rangle = |\uparrow, \uparrow\rangle$, $|2_g\rangle = |\uparrow, \downarrow\rangle$, $|3_g\rangle = |\downarrow, \uparrow\rangle$ et $|4_g\rangle = |\downarrow, \downarrow\rangle$. Dans ce régime, l'écart d'énergie entre les niveaux de m_S différents est linéaire avec le champ magnétique comme le montre la figure III.14. Cette zone de champs magnétiques sera appelée la partie linéaire. À l'inverse, à bas champs magnétiques, des non-linéarités apparaissent dans la variation des niveaux hyperfins. Ceci est dû au fait que l'interaction Zeeman et l'interaction hyperfine sont du même ordre de grandeur. Les énergies des transitions hyperfines calculées à partir des tenseurs déterminés par RPE en bande X ne sont donc pas suffisantes pour prédire les non-linéarités se trouvant aux bas champs magnétiques, surtout dans des cristaux de basses symétries comme Y_2SiO_5 dans lesquels les tenseurs sont très anisotropes. Cette partie sera appelée la partie non-linéaire. Pour la même raison, l'Hamiltonien de spin de $^{167}\text{Er}^{3+}$ déterminé par RPE [68] a récemment été recalculé en utilisant des mesures de RPE à des fréquences plus basses que la bande X, et donc à des champs magnétiques plus

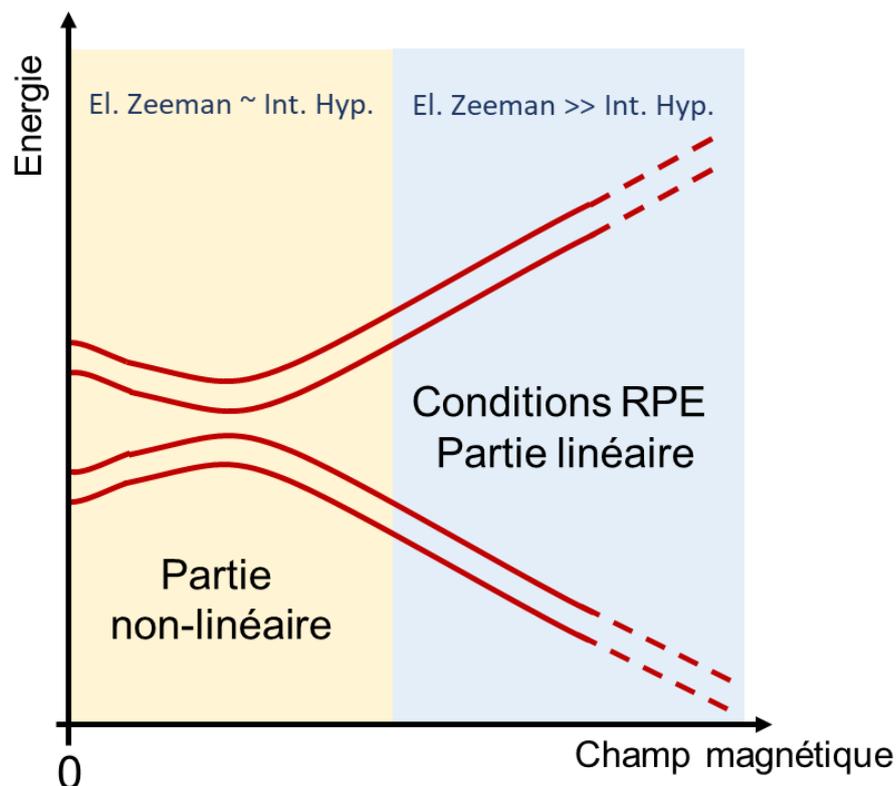


Fig. III.14 Schéma représentant la variation d'énergie des niveaux hyperfins en fonction du champ magnétique pour $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. Deux régions peuvent se distinguer : une partie non-linéaire pour laquelle l'interaction hyperfine domine l'Hamiltonien de spin et une partie linéaire pour laquelle l'interaction Zeeman domine (voir texte).

petits [72].

Dans cette étude, un cristal de Y_2SiO_5 dopé à 10 ppm en Yb^{3+} enrichi isotopiquement à 95% en isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ a été utilisé pour raffiner les tenseurs hyperfins déterminés dans III.4 en tenant compte de ces non linéarités à bas champ magnétique. Des mesures de creusement de trous spectraux combinées à des mesures de résonance magnétique détectée optiquement ont permis de redéfinir les Hamiltoniens de spins de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 dans $^2\text{F}_{7/2}(0)$ et de déterminer ceux dans $^2\text{F}_{5/2}(0)$. Les mesures de creusement de trous spectraux apportent des informations à propos des écarts d'énergie dans l'état fondamental (anti-trous) et dans l'état excité (trous), voir la section correspondante dans le chapitre II, voir II.1.6. En faisant varier l'amplitude du champ magnétique dans une direction, la position des trous et des anti-trous nous permet d'étudier la structure hyperfine à la fois dans l'état fondamental et l'état excité, comme le montre la figure III.15. Chaque spectre est soustrait par un spectre d'absorption de référence sans creusement de trous afin de mieux faire ressortir les structures, comme le montre l'exemple pour $\mathbf{B}||D_1$ pour le site 1

figure III.15 A). On remarque qu'aux grands champs magnétiques la variation des structures se fait bien plus linéairement qu'aux bas champs, où l'on voit des courbures et des anti-croisements.

Dans une première étape, la structure à zero champ magnétique a été déterminée par résonance magnétique détectée optiquement (ODMR). Dans une seconde étape, les positions des trous et des anti-trous en fonction de l'intensité du champ magnétique dans les trois directions D_1 , D_2 et b ont permis de suivre les variations de la structure hyperfine dans l'état fondamental $^2F_{7/2}$ et dans l'état excité $^2F_{5/2}$. Pour une structure telle que $^{171}\text{Yb}^{3+}$, nous nous attendons à avoir 6 trous de chaque côté du trou principal, correspondant aux 6 transitions de spin possibles dans l'état excité. Nous voyons sur la figure III.15 A) que le nombre de trous de part et d'autre du trou central est bien plus grand que 6. Cela est dû au fait que les temps caractéristiques des relaxations spin-spin sont globalement du même ordre de grandeur, voire plus courts que le temps de pompage de notre expérience qui est de 100 ms. Le pompage optique va donc non seulement affecter les spins résonants avec le laser, mais également ceux qui relaxent rapidement avec ces premiers. Nous reparlerons de ce phénomène dans le chapitre V. Avec cet effet, nous voyons donc des trous là où on devrait normalement voir un anti-trou. Ces "pseudo-trous" compliquent l'interprétation des spectres, notamment à zero champ magnétique, d'où l'intérêt du spectre de ODMR pour sélectionner les vrais trous.

Les tenseurs hyperfins de $^2F_{7/2}(0)$ et $^2F_{5/2}(0)$ ont pu être déterminés en utilisant l'ensemble des points expérimentaux des différents spectres de creusement de trous et de ORMR. On peut voir sur les figure III.15 A) et B) que les énergies calculées correspondent très bien aux valeurs expérimentales. Seule l'information sur les signes relatifs des valeurs propres de \mathbf{A} ne peut pas être déterminée de cette façon. Cette information peut être connue connaissant l'ordre des niveaux hyperfins en terme d'énergie. Pour déterminer cet ordre des niveaux, il est possible d'utiliser le spectre d'absorption optique, visible sur la figure V.4 car une seule combinaison d'ordre peut correspondre. Cette combinaison est également montrée sur la figure V.4. À partir de cette information, les signes relatifs des valeurs propres de \mathbf{A} peuvent être déterminés. Le tableau III.6 rassemble les valeurs propres et les directions propres des tenseurs \mathbf{g} et \mathbf{A} pour les deux sites dans $^2F_{7/2}(0)$ et $^2F_{5/2}(0)$. Les valeurs propres de \mathbf{g} sont données en valeur absolue car les mesures ici ne permettent pas de conclure sur leurs signes relatifs. Les tenseurs g déterminés ici sont exactement les mêmes que ceux déterminés précédemment lors de l'étude RPE, voir III.3 et III.5. En revanche les valeurs propres des tenseurs hyperfins du fondamental sont très différentes de celles déterminées par RPE. Pourtant, les deux jeux de tenseurs prédisent très correctement les variations RPE. Ceci est la raison pour laquelle il est nécessaire d'effectuer à la fois des mesures aux bas champs magnétiques (partie non-linéaire) et aux champs magnétiques modérés (partie linéaire), voir figure III.14.

Un autre phénomène intéressant est visible sur la figure III.15 A) aux alentours de 30 mT. On voit une transformation trou \leftrightarrow anti-trou \leftrightarrow trou dans une zone de champ magnétique où les niveaux subissent de forts changements de variation. Sur la figure III.15A), à champ nul, il est possible de voir l'anti-trou à 2.046 GHz, correspondant à la séparation entre le second et le troisième niveau hyperfin du fondamental ($|2_g\rangle$ et $|3_g\rangle$). La classe d'ion pour laquelle le laser est résonant avec le niveau $|3_g\rangle$ va donc créer un anti-trou

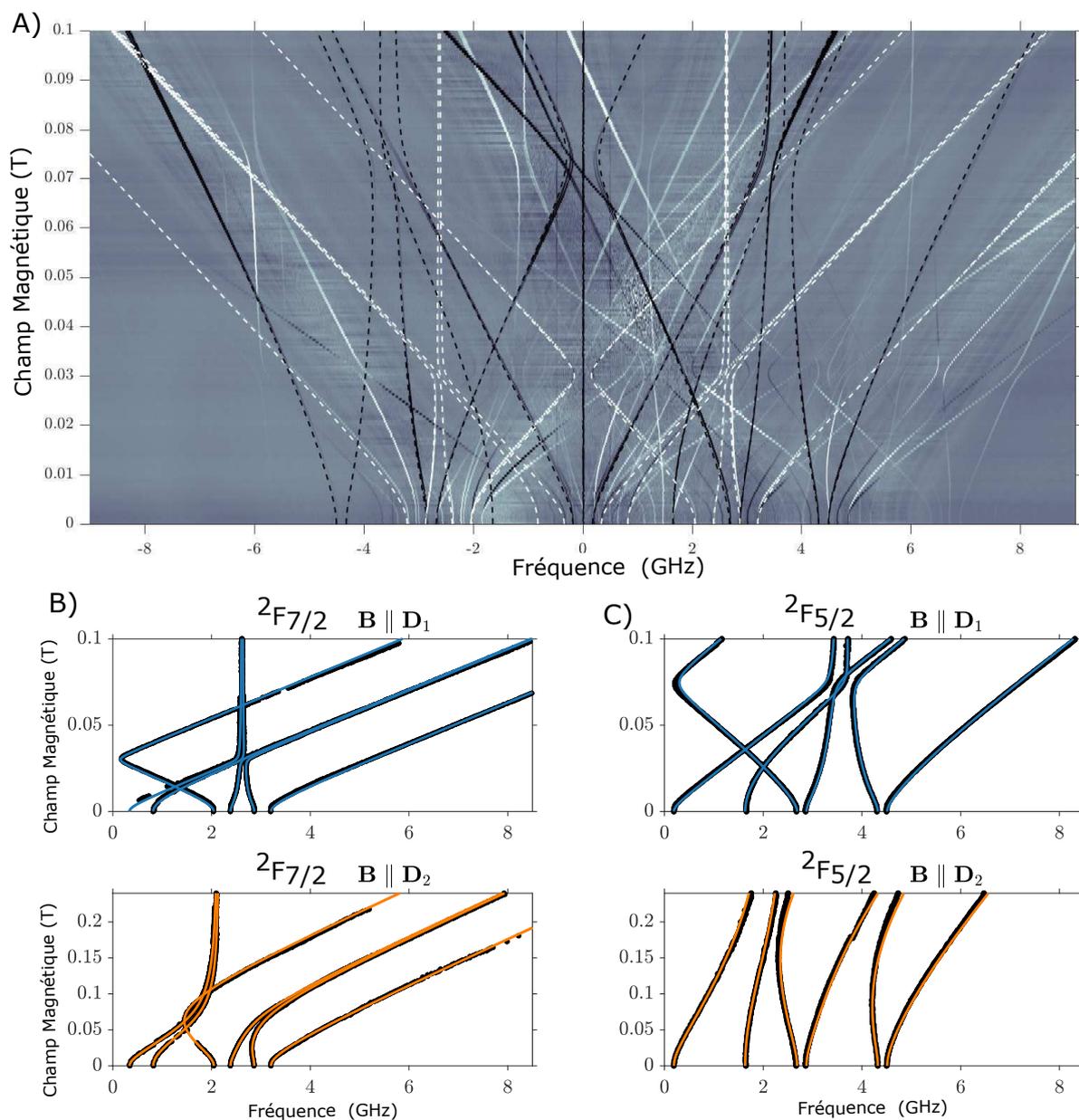


Fig. III.15 A) Spectres de creusement de trous spectraux du site 1 de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ mesurés pour différentes amplitudes de champs magnétiques appliqués selon l'axe D_1 . La fréquence 0 correspond à la position du trou spectral. Les régions noires correspondent à une absorption réduite (trous) et les régions blanches correspondent à une absorption plus importante (anti-trous). Les lignes blanches et noires en tirets correspondent respectivement aux écarts d'énergie calculés par l'Hamiltonien de spin de l'état fondamental et de l'état excité. B) et C) représentent respectivement les fréquences des transitions hyperfines de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans $^2F_{7/2}(0)$ et $^2F_{5/2}(0)$ en fonction du champ magnétique dans les directions D_1 et D_2 . Les points expérimentaux sont extraits de mesures de creusement de trous comme montré en A) et les lignes correspondent à l'ajustement de ces fréquences pour déterminer les tenseurs hyperfins \mathbf{A} de $^2F_{7/2}(0)$ et $^2F_{5/2}(0)$. Ces mesures ont été réalisées par Alexey Tiranov, Antonio Ortu et Mikael Afzelius à l'Université de Genève.

	Site 1		Site 2	
	$^2F_{7/2}(0)$	$^2F_{5/2}(0)$	$^2F_{7/2}(0)$	$^2F_{5/2}(0)$
g_x	-0.31	-0.8	-0.13	-1.0
g_y	-1.60	1.0	-1.50	1.4
g_z	6.53	3.4	6.06	-3.3
α_g (°)	252.8	77	59.10	54
β_g (°)	88.7	84	11.8	23
γ_g (°)	113.8	173	374.4	-10
A_x (MHz)	481	1440	-126	2340
A_y (MHz)	1159	1820	1184	2900
A_z (MHz)	5251	7200	4867	6490
α_A (°)	72.25	73.88	45.86	51.07
β_A (°)	92.11	84.76	11.13	14.11
γ_A (°)	63.92	-89.87	2.97	-0.67

Tableau III.6 – Valeurs propres et angles principaux de \mathbf{g} et \mathbf{A} de Yb^{3+} dans l'état fondamental et l'état excité pour les deux sites dans Y_2SiO_5 déterminés en combinant des mesures de SHB, de ODMR et de RPE.

dans $|2_g\rangle$. Lorsque l'intensité du champ magnétique augmente, la transition $|3_g\rangle \leftrightarrow |2_g\rangle$ change d'énergie. C'est pourquoi l'anti-trou se déplace en fréquence. Aux alentours de 30 mT, les niveaux $|3_g\rangle$ et $|2_g\rangle$ subissent un très fort mélange en terme de m_S et m_I , voir figure III.16(b). Ce fort mélange provoque des relaxations spin-spin rapides entre les niveaux $|3_g\rangle$ et $|2_g\rangle$. L'anti-trou devient alors un "pseudo-trou". La figure III.16(a) montre cette transformation progressive. Au delà de 30 mT, le mélange des fonctions d'onde diminue, et les relaxations spin-spin ralentissent. Le "pseudo-trou" redevient un anti-trou. Ce phénomène a déjà été observé dans d'autres études sur d'autres échantillons [51, 195].

III.7 À la recherche de transitions d'horloges

III.7.1 Structure hyperfine de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ et $^{173}\text{Yb}^{3+}$

Connaître précisément la position des niveaux de spin en fonction de l'orientation et de l'intensité du champ magnétique appliqué est primordial pour pouvoir chercher des points ZEFOZ (voir I.8). Les ZEFOZ correspondent à des régions de champ magnétique pour lesquelles certaines transitions peuvent devenir insensibles, au premier ordre, aux fluctuations magnétiques environnantes. Ces régions connaissent bien souvent une forte augmentation du temps de cohérence, limitée par ces fluctuations qui déphasent les ions les uns des autres. De telles transitions d'horloges ont déjà été étudiées dans des transitions de spin nucléaire d'ions de terres rares non-paramagnétiques tels que l' Eu^{3+} [41] ou bien le Pr^{3+} [196, 43] dans Y_2SiO_5 ou bien dans d'autres matrices [42]. Ces transitions de spin nucléaire sont bien souvent de l'ordre de la dizaine de MHz.

Les ions Kramers tels que Yb^{3+} ou Er^{3+} offrent des transitions de spin électronique

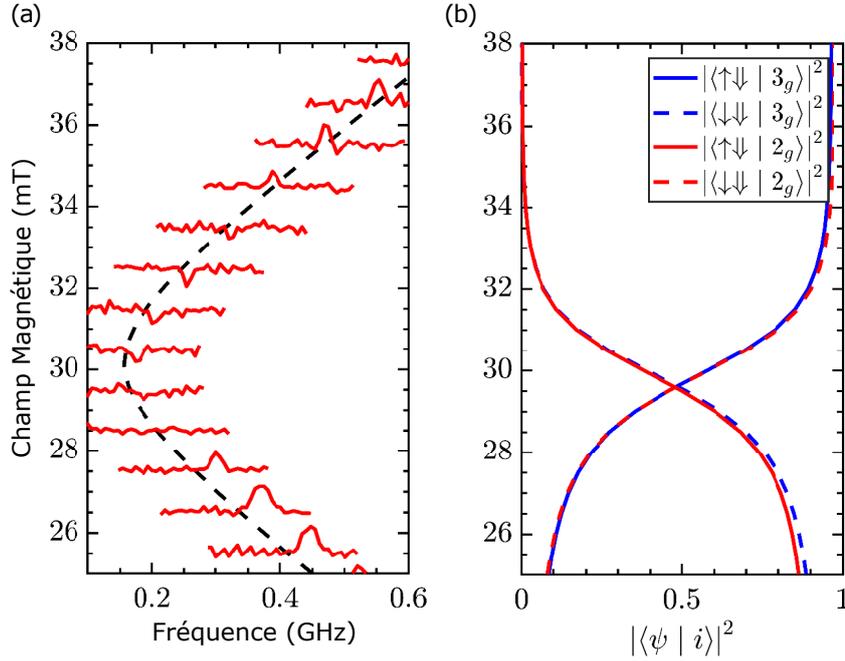


Fig. III.16 (a) La ligne noire correspond à la position calculée de l'anti-trou $|2_g\rangle$ correspondant à un pompage dans $|3_g\rangle$, voir texte. En rouge : anti-trou $|2_g\rangle$ mesuré en fonction de l'intensité du champ magnétique selon D_1 (site 1). De légères fluctuations de la fréquence centrale du laser sont la cause des petites fluctuations de la position de l'anti-trou lors de la mesure expérimentale. (b) Calcul des contributions des états purs m_S, m_I dans les fonctions d'ondes $|2_g\rangle$ et $|3_g\rangle$ dans la même région de champ magnétique de (a) d'après l'Hamiltonien de spin déterminé.

ayant des fréquences bien plus élevées pour des champs magnétiques modérés (typiquement entre 0.1 et 20 GHz pour un champ de 100 mT). À champ nul, les structures hyperfines de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ et $^{173}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 offrent des transitions de spin allant jusqu'à 3.2 GHz (site 1) et 3.0 (site 2) GHz pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$ et 3.62 GHz (site 1) et 3.36 GHz (site 2) pour $^{173}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 , voir figure III.17. Ces fréquences sont compatibles avec celles des qubits supraconducteurs, qui ne peuvent fonctionner qu'aux bas champs magnétiques. $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ et $^{173}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ se montrent être des systèmes particulièrement intéressants pour trouver des transitions ZEFOZ ayant des fréquences et des champs magnétiques compatibles pour envisager un couplage avec résonateur supraconducteurs. On pourrait alors obtenir des mémoires quantiques pour photons micro-ondes avec un long temps de stockage.

Des structures ressemblant à des anti-croisements peuvent être présentes dans la variation des niveaux hyperfins de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ et $^{173}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. La figure III.17 représente les diagrammes d'énergie de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ et $^{173}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ en fonction de l'intensité du champ selon la direction D_1 . Des structures de type anti-croisement ap-

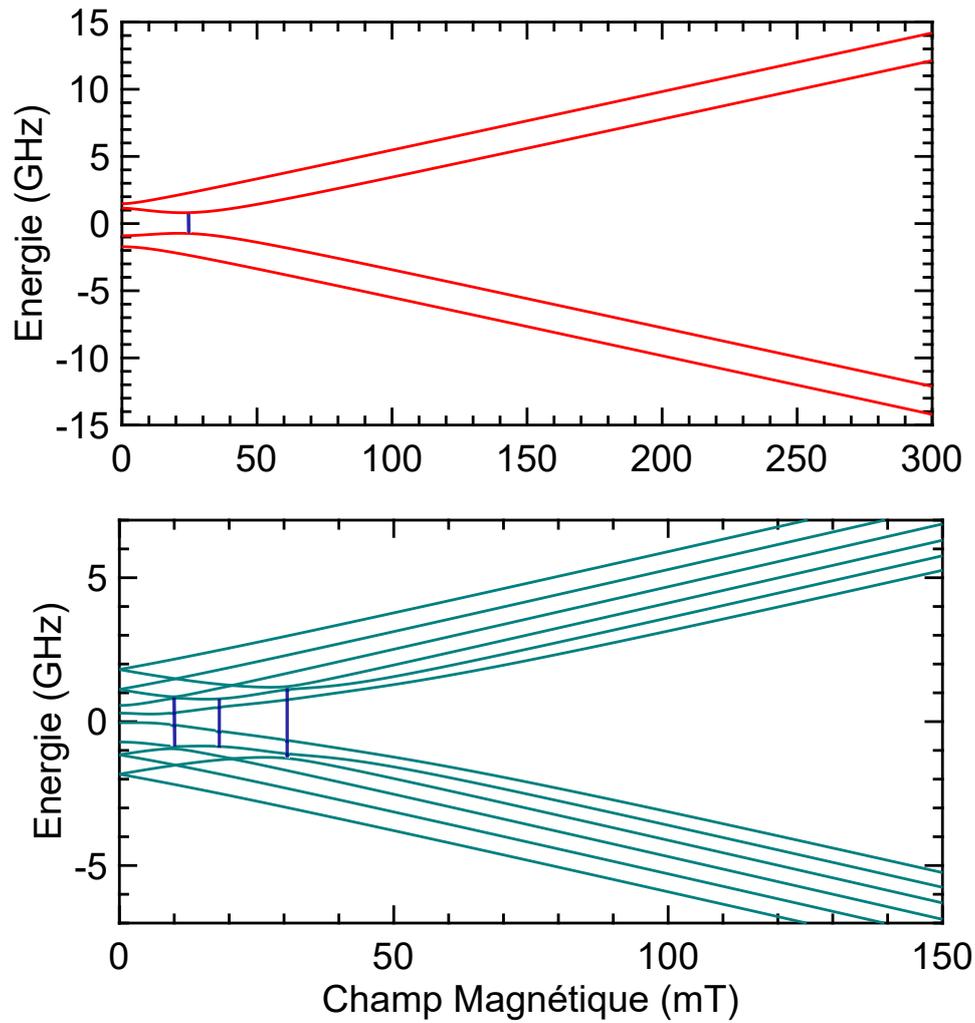


Fig. III.17 Énergies correspondantes aux niveaux hyperfins de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ (haut) et $^{173}\text{Yb}^{3+}$ (bas) dans Y_2SiO_5 dans l'état fondamental $^2F_{7/2}(0)$ pour le site 1 et pour un champ magnétique orienté selon D_1 .

paraissent à 25 mT pour $^{171}Yb^{3+}$ et à 10 mT, 18 mT et 31 mT pour $^{173}Yb^{3+}$. Ces endroits correspondent à des ZEFOZ partiels. L'objet des paragraphes suivants est de chercher de vrais ZEFOZ (transitions d'horloge) dans la structure hyperfine de $^{171}Yb^{3+}:Y_2SiO_5$.

III.7.2 Algorithme de recherche

Le travail présenté dans ce paragraphe a été fait en collaboration avec Marko Lovrić.

La méthode utilisée pour chercher des transitions d'horloges totales ou partielles est un programme qui sonde l'espace des champs magnétiques (B_x, B_y, B_z) avec $(x, y, z) = (D_1, D_2, b)$. La recherche se fait de la façon suivante :

1. Définition de l'espace des champs magnétiques maximum $(B_{x,max}, B_{y,max}, B_{z,max})$ et découpe de cet espace en N^3 sous-espaces de volumes égaux. Chaque sous-espace est agrandi de 1/5 de sa taille afin de se recouvrir très légèrement avec les espaces voisins pour de ne pas ignorer les frontières entre les sous-espaces dans la recherche.
2. Pour chaque sous-espace, le programme cherche le minimum local de la fonction $S_1(\mathbf{B})$, correspondante à la norme du gradient Zeeman au premier ordre.

$$S_1(\mathbf{B}) = \sqrt{\left(\frac{\partial E(\mathbf{B})}{\partial B_x}\right)^2 + \left(\frac{\partial E(\mathbf{B})}{\partial B_y}\right)^2 + \left(\frac{\partial E(\mathbf{B})}{\partial B_z}\right)^2}$$

Où E est l'énergie de la transition de spin sur laquelle on cherche la transition d'horloge.

3. Pour chaque minimum local retenu, on estime le gradient Zeeman au second ordre, $S_2(\mathbf{B})$ en prenant la plus grande valeur propre du tenseur \mathbf{C} dont les valeurs sont:

$$C_{i,j} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{B})}{\partial B_i \partial B_j}$$

4. On récupère la liste de ces points ainsi que leurs coordonnées dans (B_x, B_y, B_z) et leur valeur de $S_1(\mathbf{B})$ et $S_2(\mathbf{B})$.

III.7.3 Résultats pour $^{171}Yb^{3+}$

Les résultats présentés ici sont issus d'une recherche dans l'espace des champs magnétiques tels que $-150 \text{ mT} < B_i < 150 \text{ mT}$ pour $i = x, y, z$, $N^3 = 20 \times 20 \times 20$.

Un seul "vrai" ZEFOZ est repéré dans l'espace des champs magnétiques pour chaque site occupé par $^{171}Yb^{3+}$: le point (0,0,0), c'est à dire à zero champ magnétique. Les valeurs des gradients calculés sont données dans le tableau III.7. Nous pouvons remarquer que la valeur des gradients au second ordre varie entre 1 et 17 MHz/mT². Les transitions ayant un gradient au second ordre le plus petit correspondent aux transitions $|1g\rangle \leftrightarrow |3g\rangle$ et $|2g\rangle \leftrightarrow |4g\rangle$ car la direction de la courbure de la variation des niveaux d'énergies est la même, voir sur la figure III.17. Connaissant ce terme de gradient Zeeman au second ordre, il est possible de calculer le temps de cohérence maximal pour $\Delta B = 3\mu\text{T}$ de bruit magnétique [42, 41] : $1/(\pi S_2 \Delta B^2)$. D'après le tableau III.7, les temps de cohérence les plus longs correspondraient aux transitions $|1g\rangle \leftrightarrow |3g\rangle$ et $|2g\rangle \leftrightarrow |4g\rangle$ du site 2 valant

Site	Transition	Fréquence (MHz)	S_2 (MHz/mT ²)	$1/(\pi S_2 \Delta B^2)$ (ms)
1	$ 1g\rangle \leftrightarrow 2g\rangle$	820	6.92	5.1
1	$ 1g\rangle \leftrightarrow 3g\rangle$	2866	4.17	8.5
1	$ 1g\rangle \leftrightarrow 4g\rangle$	3205	12.92	2.7
1	$ 2g\rangle \leftrightarrow 3g\rangle$	2046	11.07	3.2
1	$ 2g\rangle \leftrightarrow 4g\rangle$	2385	6.03	5.9
1	$ 3g\rangle \leftrightarrow 4g\rangle$	339	17.03	2.1
2	$ 1g\rangle \leftrightarrow 2g\rangle$	528	12.84	2.8
2	$ 1g\rangle \leftrightarrow 3g\rangle$	2370	1.42	24.9
2	$ 1g\rangle \leftrightarrow 4g\rangle$	3025	11.77	3.0
2	$ 2g\rangle \leftrightarrow 3g\rangle$	1842	11.44	3.1
2	$ 2g\rangle \leftrightarrow 4g\rangle$	2496	1.08	32.8
2	$ 3g\rangle \leftrightarrow 4g\rangle$	655	10.37	3.4

Tableau III.7 – Fréquence et gradient au second ordre calculé pour les différentes transitions hyperfines au ZEFOZ à champ nul pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$.

respectivement 24.9 ms et 32.8 ms. Nous reviendrons plus en profondeur sur ce ZEFOZ à zero champ magnétique dans le chapitre V.

Une multitude d'autres minima locaux du gradient Zeeman au premier ordre sont trouvés par le programme, mais ils correspondent à des ZEFOZ partiels. Ces orientations de champ magnétique combinent des coefficients S_1 et S_2 peu élevés. Les temps de cohérence peuvent être calculés en utilisant la formule $1/(\pi S_1 \Delta B) + 1/(\pi S_2 \Delta B^2)$. Pour un bruit magnétique de $\Delta B = 3\mu\text{T}$, les temps de cohérence maximums dépassent 5 ms, ce qui les rend quasiment compétitifs avec les vrais ZEFOZ à champs nuls. La position de ces points dans l'espace (B_x, B_y, B_z) est montrée dans la figure III.19. Nous pouvons voir que, pour chacun des sites, ces points sont alignés selon une direction particulière du champ magnétique. Cette direction correspond aux orientations pour lesquelles le facteur g est minimal : $g_{min} = 0.31$ pour le site 1 pour $(\theta, \phi) = [(24^\circ, 70^\circ); (24^\circ, 70^\circ + 180^\circ); (180^\circ - 24^\circ, 70^\circ); (180^\circ - 24^\circ, 70^\circ + 180^\circ)]$ et $g_{min} = 0.13$ pour le site 2 pour $(\theta, \phi) = [(92.5^\circ, 47^\circ); (92.5^\circ, 47^\circ + 180^\circ); (180^\circ - 92.5^\circ, 47^\circ); (180^\circ - 92.5^\circ, 47^\circ + 180^\circ)]$, comme le montrent les cercles sur la figure III.19. La base $(\|\mathbf{B}\|, \theta, \phi)$ est la base sphérique correspondante à la base cartésienne (B_x, B_y, B_z) . Il y a quatre directions du champ magnétique pour chaque site car g est π -périodique selon ϕ , l'angle dans le plan $D_1 D_2$, et également car il y a deux sous sites. Ces points correspondent à un ZEFOZ partiel car deux des trois dérivées partielles constituant le gradient dans la base sphérique $(\|\mathbf{B}\|, \theta, \phi)$ s'annulent :

$$\frac{\partial E(\mathbf{B})}{\partial \phi} = \frac{\partial E(\mathbf{B})}{\partial \theta} = 0$$

La seule contribution au gradient Zeeman est donc $\frac{\partial E(\mathbf{B})}{\partial \|\mathbf{B}\|}$, qui est proportionnelle à g . Ici nous ne voyons que les directions où g est minimal, mais les directions pour lesquelles g est maximal sont aussi des ZEFOZ partiels, mais le gradient est bien plus élevé.

Ces points ZEFOZ partiels à champ magnétiques non nuls peuvent montrer des temps de cohérence relativement longs. En effet le taux de flip-flops diminue avec l'intensité du champ magnétique, voir paragraphe I.7, ce qui va diminuer à la fois les contributions de déphasage (Γ_ϕ) ainsi que les relaxations ($1/\pi T_1$). En diminuant suffisamment la température, il est également possible de réduire fortement les interactions spin-phonons (voir paragraphe I.6).

III.8 Conclusions

Les propriétés optiques d'un cristal de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dopé à 50 ppm ont été étudiées pour des applications en traitement quantique de l'information. Des mesures d'absorption et d'émission à basses températures ont permis de déterminer la position en énergie des niveaux de champ cristallin de ${}^2\text{F}_{7/2}$ et ${}^2\text{F}_{5/2}$ pour chacun des sites occupés par Yb^{3+} . Le temps de vie optique T_1 de ${}^2\text{F}_{5/2}$ a également été mesuré, valant respectivement 0.87 et 1.3 ms pour le site 1 et le site 2. Une étude de spectroscopie optique à haute résolution a été réalisée sur les transitions ${}^2\text{F}_{7/2}(0) \leftrightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(0)$, permettant la mesure des largeurs inhomogènes, des coefficients d'absorption en fonction de la polarisation de la lumière ainsi que les forces d'oscillateur P . En particulier, pour Yb^{3+} dans le site 2, la valeur de $P = 6.4 \times 10^{-7}$ déterminée figure parmi les plus grandes valeurs observées pour une terre rare dans Y_2SiO_5 tandis que sa largeur inhomogène de 1.4 GHz est faible. Un taux de branchement optique T_1/T_{spont} de 20% a également été calculé pour la transition (0)-(0) du site 2. Cette combinaison de propriétés font de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ un matériau d'un intérêt certain pour les technologies quantiques.

Pour ce qui est des propriétés magnétiques, les tenseurs g correspondants aux niveaux ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$ et ${}^2\text{F}_{5/2}(0)$ ont été déterminés par variation angulaire du champ magnétique et les éclatements entre les transitions optiques des isotopes $I=0$. La valeur principale la plus grande est proche de 6 pour l'état fondamental et de 3 pour l'état excité pour les deux sites et leurs axes principaux sont proches. Yb^{3+} est le seul ion de terre rare paramagnétique ayant un isotope possédant un spin nucléaire $I=1/2$. Cet isotope, ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$, possède donc une structure hyperfine bien plus simple que les autres terres rares paramagnétiques ce qui peut permettre un accès optique sélectif à un seul état de spin. Les tenseurs hyperfins de ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ ont également été déterminés par RPE. Des mesures de creusement de trou spectraux ainsi que de résonance magnétique optique à bas champs magnétiques ont permis de raffiner les valeurs de A en prenant en compte les fortes non linéarités se produisant à bas champs magnétiques, quand les interactions Zeeman et hyperfines sont du même ordre de grandeur. Ces mesures ont également permis de déterminer les valeurs des tenseurs A dans l'état excité ${}^2\text{F}_{5/2}$. Les axes principaux correspondants à ces tenseurs hyperfins sont proches de ceux des tenseurs g avec la valeur la plus élevée proche de D_1 pour le site 1 et de b pour le site 2. Ceci est dû à un mélange faible en terme de \mathbf{J} des différents multiplets $4f$. L'ordre des niveaux à zero champ magnétique a également été déterminé, permettant de conclure sur le signe des différentes valeurs des tenseurs A . Nous avons maintenant accès à la position de tous les niveaux hyperfins de ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$ et ${}^2\text{F}_{5/2}(0)$ pour un champ magnétique dans n'importe quelle direction, et de n'importe

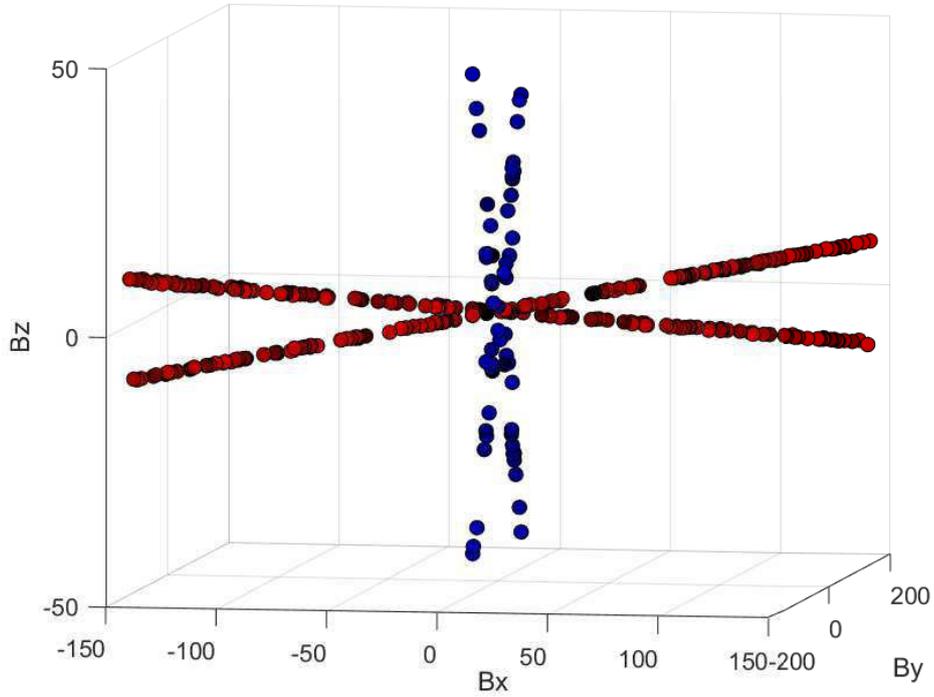


Fig. III.18 Position dans l'espace des champs magnétiques (B_x, B_y, B_z) des ZEFOZ partiels trouvés. Bleu : site 1, rouge : site 2. Les axes sont en mT

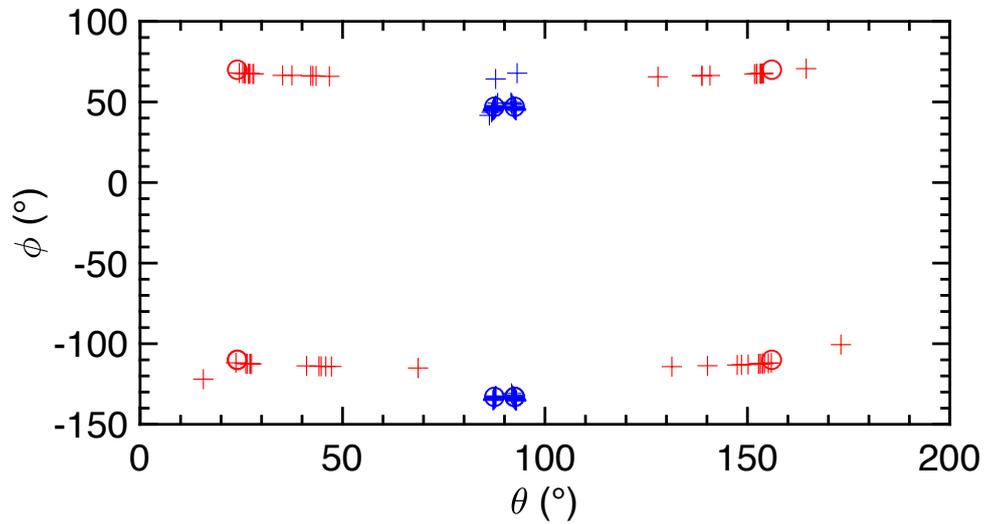


Fig. III.19 Angles θ et ϕ correspondants aux ZEFOZ partiels trouvés dans le repère ($\|\mathbf{B}\|, \theta, \phi$). Bleu : site 1, rouge : site 2, croix : orientation des ZEFOZ partiels, ronds : orientation minimales des tenseurs g .

quelle intensité.

Pour finir, une transitions d'horloge a été découverte dans les niveaux hyperfins à zero champ magnétique dans les deux sites occupés par Yb^{3+} . De plus d'autres transitions d'horloges partielles, ainsi que des zones dans lesquelles le gradient Zeeman au premier ordre est fortement diminué, ont été mises en lumière. Dans ces régions de champ magnétique, nous attendons des temps de cohérence bien plus longs, car la sensibilité aux perturbations magnétiques est réduite.

Toutes ces mesures suggèrent que $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ pourrait être utilisé pour le traitement quantique de l'information, avec comme grand avantage l'accès à trois degrés de liberté : les transitions optiques, les transitions de spin électronique et enfin les transitions de spin nucléaire.

III.9 Points-clefs

- La structure électronique des niveaux $4f$ de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 a été déterminée.
- Une étude de spectroscopie optique haute résolution de la transition optique ${}^2\text{F}_{7/2}(0) \leftrightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(0)$ a été effectuée pour les deux sites occupés par Yb^{3+} . Des largeurs inhomogènes de 2.2 GHz et 1.4 GHz ont été mesurées ainsi que des forces d'oscillateur de 5.0×10^{-7} et 6.4×10^{-7} et des taux de branchements de 0.12 et 0.2.
- Les tenseurs g de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dans ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$ et ${}^2\text{F}_{5/2}(0)$ ont été caractérisés. Leurs valeurs propres maximales sont de 6.5 et 6.1 pour ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$ et de 3.4 et 3.3 pour ${}^2\text{F}_{5/2}(0)$.
- La structure hyperfine de ${}^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ a été déterminée par SHB, RHS et RPE.
- Connaissant les Hamiltoniens de spin de ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 , une recherche des transitions d'horloge des transitions de spin a été effectuée, montrant un ZEFOZ à champ nul ainsi que des directions particulières du champ magnétique pour lesquelles les gradients Zeeman sont fortement réduits.

Chapitre IV

Étude de la dynamique des spins électroniques de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 par RPE

L'étude menée dans ce chapitre a été réalisée en collaboration avec H.-J. Lim et J.J.L. Morton. La plupart des expériences ont été réalisées lors de visites à l'UCL (Londres) et les interprétations des résultats ont été faites au cours de discussions entre les deux équipes. Le travail présenté dans ce chapitre a été publié dans l'article :

H.-J. LIM, S. WELINSKI, A. FERRIER, P. GOLDNER, & J.J.L. MORTON, Phys. Rev. B **97**, 064409 (2018) [197].

IV.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent, l'ion Yb^{3+} possède de nombreux avantages. La transition optique ${}^2\text{F}_{7/2}(0) \leftrightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(0)$ se situe dans le proche infrarouge à 980 nm où il est relativement facile de trouver des diodes laser de faible largeur spectrale. Yb^{3+} possède deux isotopes stables à spin non nuls ($I = 1/2$ pour ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ et $I = 5/2$ pour ${}^{173}\text{Yb}^{3+}$). Leur spin nucléaire est moins élevé que celui des isotopes à spin non nuls du Nd^{3+} ($I = 7/2$ pour ${}^{145}\text{Nd}^{3+}$ et ${}^{143}\text{Nd}^{3+}$) et de Er^{3+} ($I = 7/2$ pour ${}^{167}\text{Er}^{3+}$). L'isotope ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ est la seule terre rare paramagnétique possédant une structure hyperfine aussi simple. Les propriétés de cohérence de cet ion ont très peu été étudiées pour des applications de technologies quantiques. Quelques rares exemples existent, tel que l'étude de $\text{Yb}^{3+}:\text{CaWO}_4$ qui montre des temps de cohérence de spin électronique de l'ordre de 100 μs à basses températures [134, 148].

Nous avons vu dans le chapitre III que les propriétés optiques de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 sont excellentes. Les Hamiltoniens de spin des isotopes de Yb^{3+} $I = 0$ et $I = 1/2$ ont été déterminés avec précision, permettant de connaître la structure hyperfine dans l'état fondamental ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$ pour tout champ magnétique. Les grandes valeurs g effectifs de Yb^{3+} pourraient permettre un couplage efficace avec des cavités micro-ondes ou des circuits

supraconducteurs [60, 67] dans le but de fabriquer des systèmes hybrides quantiques capables de connecter le domaine micro-onde au domaine optique [198, 61]. D'autre part, de grands g sont également synonymes de couplages spin-spin importants, voir I.7, impactant potentiellement la cohérence. Il est donc primordial d'étudier quels sont les processus de décohérence afin de trouver un moyen de les réduire, ou bien de diminuer leur effet sur les ions de terre rares.

Dans ce chapitre, les relaxations et les dynamiques de décohérence des transitions de spin électronique et nucléaire de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 sont étudiées par une technique de résonance paramagnétique électronique. L'étude est réalisée en bande X (9.8 GHz) à des températures entre 2 et 14 K. Dans un premier temps, les dynamiques de relaxations spin-réseau sont analysées. Puis, une étude sur les propriétés de cohérence et la diffusion spectrale est réalisée. Pour finir, des mesures ENDOR (voir II.2.3.e)) sont également réalisées afin d'étudier les dynamiques des transitions de spin nucléaires dans l'isotope $^{173}\text{Yb}^{3+}$.

IV.2 Partie expérimentale

Dans cette étude, l'échantillon utilisé provient d'une boule de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dopé à 0.005% atomique (50 ppm) nominale. Les propriétés de Y_2SiO_5 ont été discutées au chapitre II.4.1. Il contient donc les isotopes stables de Yb^{3+} en proportion isotopique naturelle : 14% de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I = 1/2$), 16% de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I = 5/2$) et 70% de mélanges d'isotopes ayant $I = 0$ (voir tableau II.2). L'échantillon est coupé selon les directions b , D_1 et D_2 , voir II.16.

IV.3 Étude préliminaire

Dans un premier temps, des spectres RPE ont été réalisés pour différentes directions de l'échantillon par rapport au champ magnétique afin de déterminer son orientation exacte dans le tube RPE. L'appareil utilisé dans cette étude fonctionne de manière pulsée. Pour obtenir un spectre RPE tel que présenté figure IV.1, on mesure l'amplitude d'un écho de spin en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué, contrairement à un appareil fonctionnant en onde continue où le spectre correspond à l'absorption micro-onde, voir II.2.2 et II.2.3. Lors de l'acquisition du spectre, pour chaque valeur de champ magnétique, la séquence $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{écho}$ est appliquée avec $\tau = 1 \mu\text{s}$ et les durées des impulsions $\pi/2$ et π égales à 16 et 32 ns respectivement. L'amplitude relative des raies sur le spectre correspond à l'amplitude de l'écho de spin intégrée sur une fenêtre temporelle de 250 ns. Cette amplitude dépend de l'élément de matrice $\langle \pm \frac{1}{2} | S_{\pm} | \mp \frac{1}{2} \rangle$ (décrit dans l'équation (II.1)). Elle varie en fonction de l'orientation du champ magnétique (\mathbf{g} anisotrope) et en fonction de l'isotope considéré. La figure IV.1 montre un spectre de Yb^{3+} dans le site 2 pour un champ magnétique selon b . Le facteur g effectif étant grand pour cette orientation de champ (voir figure III.13), les transitions apparaissent à des champs relativement petits. Comme sur le spectre pris en RPE continue (figure III.8), on voit les contributions des différents isotopes présents dans l'échantillon. À ces petits champs magnétiques les niveaux sont encore partiellement mélangés dans la base $|m_S m_I\rangle$, ce qui

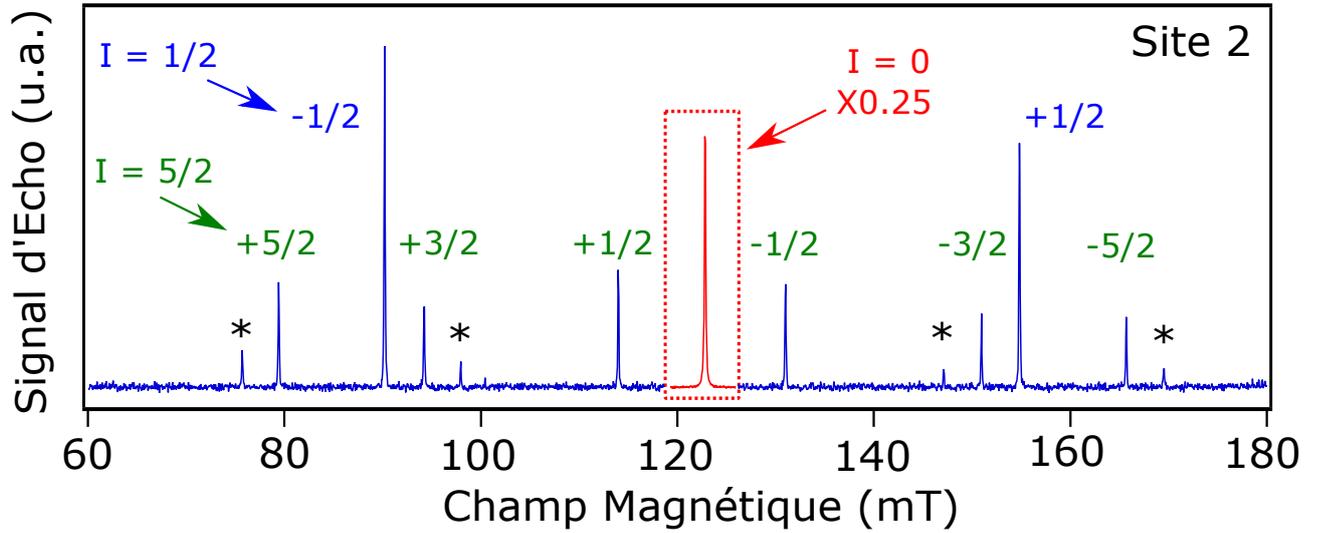


Fig. IV.1 Spectre mesuré par échos de spins de Yb^{3+} dans le site 2 de Y_2SiO_5 à 7 K pour un champ magnétique selon b . Les raies appartenant aux différents isotopes de Yb^{3+} sont précisées. Les étoiles correspondent aux transitions $\Delta m_I = \pm 1$.

explique la présence de petites raies satellites (marquées par des étoiles), correspondantes à des transitions $\Delta m_I = \pm 1$ de $^{173}\text{Yb}^{3+}$, normalement interdites. La largeur des raies est la même que celle observée en RPE continue.

En utilisant une technique d'ENDOR (voir II.14), il est également possible d'identifier certaines transitions de spin nucléaire ($\Delta m_I = \pm 1$, $\Delta m_S = 0$) dans cet échantillon pour l'isotope $^{173}\text{Yb}^{3+}$. Pour ces mesures, un pulse RF additionnel est ajouté à la fin des séquences ENDOR¹. La figure IV.3 B) montre un exemple de spectre ENDOR de $^{173}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 1 pour un champ magnétique situé proche de l'axe b . Cette raie ENDOR correspond à la transition $|+1/2\rangle \leftrightarrow |+5/2\rangle$ (+) que l'on peut voir figure IV.3A). La notation (+/-) précise si la transition se fait dans les niveaux $m_S = +1/2$ ou $m_S = -1/2$. Sur le spectre, la largeur de la raie est de 560 kHz, élargie par le pulse d'excitation RF (largeur spectrale de ≈ 200 kHz). Afin d'estimer la vraie largeur en s'affranchissant de la largeur spectrale des pulses d'excitation, une séquence d'écho de spin ENDOR est réalisée en changeant la position temporelle Δt du dernier pulse $\pi/2$ RF, comme présenté dans l'encart de la figure IV.3 C). Cette mesure permet de connaître la largeur temporelle de l'écho de spin qui vaut $2T_2^*$, car l'écho est composé de deux FID (*Free Induction Decay*) juxtaposées, voir figure IV.2. Or T_2^* est directement relié à la largeur inhomogène de la transition selon la relation $\Gamma_{inh} = 1/\pi T_2^*$. Grâce à cette mesure, on trouve $\Gamma_{inh} = 310$

1. Ce pulse est appliqué à la même fréquence RF que la transition ENDOR (transition de spin nucléaire) afin de re-mélanger la population dans cette transition. Ainsi le retour à l'équilibre thermique de la population se fait plus rapidement que le temps de relaxation de la transition ENDOR ($T_{1,n}$). Cette technique permet d'augmenter le taux de répétition de l'expérience [199]. La durée de ce pulse RF est de 1.5 μs .

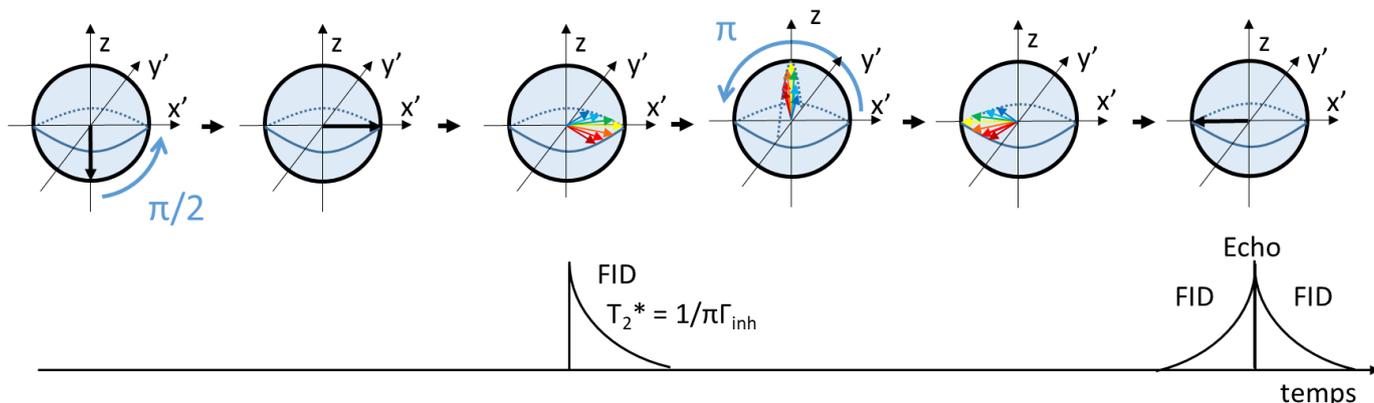


Fig. IV.2 La largeur temporelle de l'écho correspond à deux FID juxtaposées. Cette largeur est donc liée à Γ_{inh} .

kHz. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées par G. Wolfowicz *et. al.* dans $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ qui sont d'environ 240 kHz [30].

La largeur des raies mesurées sur les spectres ENDOR varie beaucoup en fonction de la direction du champ magnétique : entre 0.5 et 2.6 MHz. Cette dépendance angulaire est attribuée à une distribution des valeurs du tenseur hyperfin \mathbf{A} (estimée à $\Delta A/A \approx 1\%$) combinée au fait que la sensibilité de la fréquence ENDOR vis à vis de \mathbf{A} : $\partial f/\partial \mathbf{A}$ change beaucoup en fonction de l'orientation du champ magnétique. Il est possible de calculer $\partial f/\partial \mathbf{A}$ en calculant $\partial f/\partial A_1$, $\partial f/\partial A_2$ et $\partial f/\partial A_3$, les contributions à un changement des

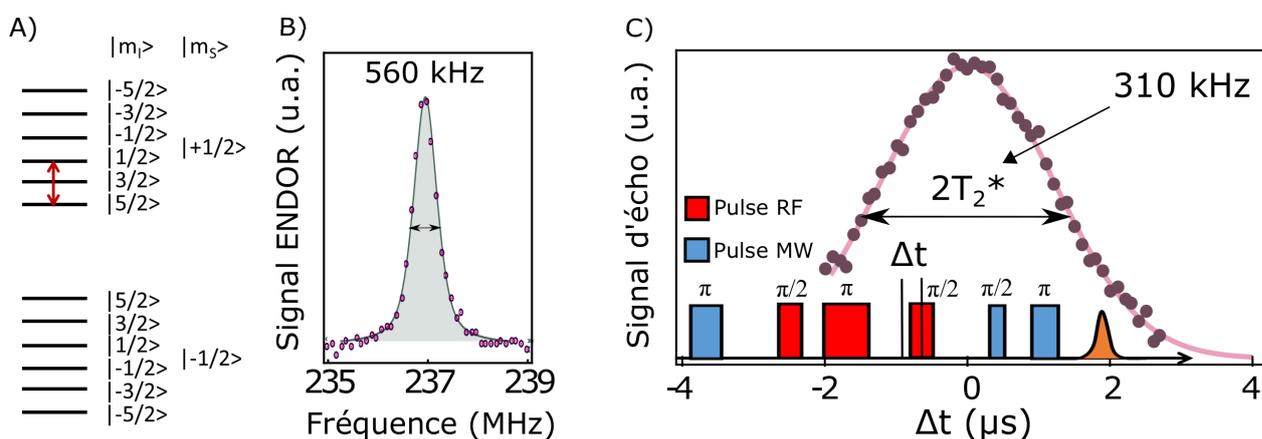


Fig. IV.3 A) Schéma d'énergie montrant la transition ENDOR étudiée (flèche rouge). B) Spectre ENDOR de Yb^{3+} dans le site 1 de Y_2SiO_5 de la transition $|+1/2\rangle \leftrightarrow |+5/2\rangle$ (+) (237.2 MHz) pour un champ magnétique proche de l'axe b à 5 K. C) Largeur de raie intrinsèque déterminée par mesure de largeur temporelle de l'écho de spin.

valeurs propres (par ordre décroissantes) de \mathbf{A} , mais également les contributions à un changement des ses angles principaux : $\partial f/\partial\alpha$, $\partial f/\partial\beta$ et $\partial f/\partial\gamma$. Pour simplifier le problème, ne prenant pas en compte les distorsions angulaires, et considérant que $\Delta A_i \propto A_i$, alors la contribution $\partial f/\partial A_1$ est bien supérieure aux autres ($A_1 \gg A_2, A_3$). Pour la transition $|+1/2\rangle \leftrightarrow |+5/2\rangle$ (+), la valeur de $\partial f/\partial A_1$ passe par un minimum pour $\mathbf{B} \parallel D_1$ dans le plan D_1D_2 , ce qui explique que la largeur de la raie aussi. Lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe b , qui l'orientation utilisée pour les mesures montrées figure IV.3, n'est pas l'orientation pour laquelle les raies ENDOR sont les plus étroites pour cette transition.

Les transitions ENDOR de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ correspondent à des fréquences bien plus élevées que celles de $^{173}\text{Yb}^{3+}$ (> 1 GHz pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$), et leur observation nécessite l'utilisation d'un amplificateur RF de plus haute fréquence.

IV.4 Relaxations spin-réseau

Il est possible d'étudier les relaxations spin-réseau (ou SLR en anglais) de Yb^{3+} par technique d'inversion récupération. Cette méthode est décrite en II.2.3.b). Elle permet de mesurer le temps de relaxation spin-réseau de la transition de spin électronique, que nous noterons T_{1e} . Nous distinguerons le temps de relaxation spin-réseau des transitions de spin nucléaire en le notant T_{1n} . Les différents processus spin-réseaux sont expliqués dans le chapitre I : il y a le processus direct I.6.1, le processus Raman I.6.3 et le processus Orbach I.6.2. Dans ce paragraphe nous allons identifier quels sont les processus dominant la relaxation des transitions de spin électronique de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 en fonction de la température et de l'orientation du champ magnétique.

La mesure du taux de relaxation SLR ($R_{SLR} = 1/T_{1e}$) de Yb^{3+} a été réalisée dans les deux sites à différentes températures (entre 2 et 14 K) et pour diverses orientations de champ magnétique. Ces mesures sont montrées sur la figure IV.4 pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 2. Les autres mesures sont disponibles dans les annexes C.1 et C.2. Les données expérimentales de R_{SLR} en fonction de la température peuvent être ajustées en prenant en compte la contribution des trois processus SLR (direct, Orbach et Raman) indépendamment en utilisant l'équation (I.13) :

$$R_{SLR} = \alpha_D g^3 B^5 \coth\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T}\right) + \alpha_O \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta_O}{k_B T}\right) - 1} + \alpha_R T^9$$

Les différents paramètres de cette équation sont expliqués dans le chapitre I. Les valeurs obtenues par l'ajustement de cette équation aux valeurs expérimentales sont très similaires de celles que l'on trouve dans la littérature [122]. Notamment Δ_O de 97 K pour le site 1 et 107 K pour le site 2. Cependant ces valeurs ne correspondent pas aux éclatements de champs cristallins ${}^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow {}^2F_{7/2}(1)$ de 160 K pour le site 1 et 337 K pour le site 2 mesurés en spectroscopie optique précédemment, voir III.1. Il est connu que la détermination expérimentale de Δ_O donne souvent des valeurs plus petites que les valeurs réelles [128].

De ce fait, une description plus généralisée des processus à deux phonons Orbach et Raman a été utilisée. Cette description prend en compte l'énergie de phonon maximale $k_B\theta_D$ théorique du cristal ainsi qu'une valeur expérimentale $k_B\theta_E$ que l'on peut mesurer par spectroscopie optique [130, 129]. On utilise alors l'équation (I.14) :

$$R_{SLR} = \alpha_D g^3 B^5 \coth\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T}\right) + \alpha_R \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{q^8 e^{-\frac{\theta_D}{T} \sin q} dq}{(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T} \sin q})^2 (\theta_E^2 - \theta_D^2 \sin^2 q)^2} \quad (\text{IV.1})$$

θ_D est un paramètre intrinsèque à la matrice, il est donc identique pour les deux sites. Sa valeur calculée est de 100 K, ce qui est proche de l'énergie de coupure de phonons acoustiques de 140 K mesurée par spectroscopie Raman [190]. Cette modélisation décrit le fait que les phonons de plus basses énergies vont être ceux qui vont interagir préférentiellement avec le système à basse température. L'ajustement de l'équation (I.14) aux données expérimentales donne les valeurs de α_D , α_R , θ_D et θ_E présentées dans le tableau IV.1. Sur la figure IV.4, il est possible de voir les contributions respectives des deux processus : R_D le taux de relaxation du processus direct, et R_{2p} le taux de relaxation des processus à deux phonons. La frontière entre les régions dominées par ces deux processus se distingue clairement aux alentours de 4-5 K.

À basse température, typiquement en dessous de 4 K, le taux de relaxation SLR varie proportionnellement à la température. Cette dépendance linéaire correspond au processus direct. Comme nous l'avons vu précédemment, le taux de relaxation du processus direct peut se calculer selon l'équation [130, 69] :

$$R_D(\theta, \phi, B, T) = \alpha_D(\theta, \phi) g(\theta, \phi)^3 B^5 \coth\left(\frac{\mu_B g(\theta, \phi) B}{2k_B T}\right) \approx \frac{2\alpha_D(\theta, \phi) k_B T g^2(\theta, \phi)^2 B^4}{\mu_B} \quad (\text{IV.2})$$

On voit ici que le processus direct dépend fortement de l'amplitude du champ magnétique appliqué B ainsi que de son orientation (θ, ϕ) par rapport aux axes du cristal. En effet, la direction du champ magnétique change à la fois l'éclatement Zeeman par le g effectif et la valeur de la constante α_D [200]. En RPE, on travaille à énergie constante, donc le facteur gB est constant. La dépendance en $g^2 B^4$ de R_D est alors une dépendance en α_D/g^2 . Si les variations angulaires de α_D ne sont pas très importantes par rapport à celles de g , alors R_D est minimum aux orientations pour lesquelles g est maximum. C'est ce que l'on voit sur la figure IV.4, pour l'orientation où $g = 5.95$ ($\mathbf{B} \parallel b$), on mesure $T_{1e} = 4.82$ s à 2.5 K. Par comparaison, à la même température, on mesure $T_{1e} = 100$ ms pour une orientation de champ pour laquelle $g = 0.65$.

Aux températures supérieures à 4 K, ce sont les processus à deux phonons qui dominent. Leur dépendance vis à vis de la température est bien plus grande que celle du processus direct, ce qui explique le changement brutal de variation dans le taux SLR mesuré.

D'après les valeurs présentées dans le tableau IV.1, on peut voir qu'au sein d'un même site, l'orientation du champ magnétique change les valeurs de α_D et α_R . Les valeurs de α_D sont plus grandes pour le site 1 que le site 2, consistant avec le fait que les niveaux de champ cristallin sont plus mélangés car plus rapprochés les uns des autres, voir paragraphe

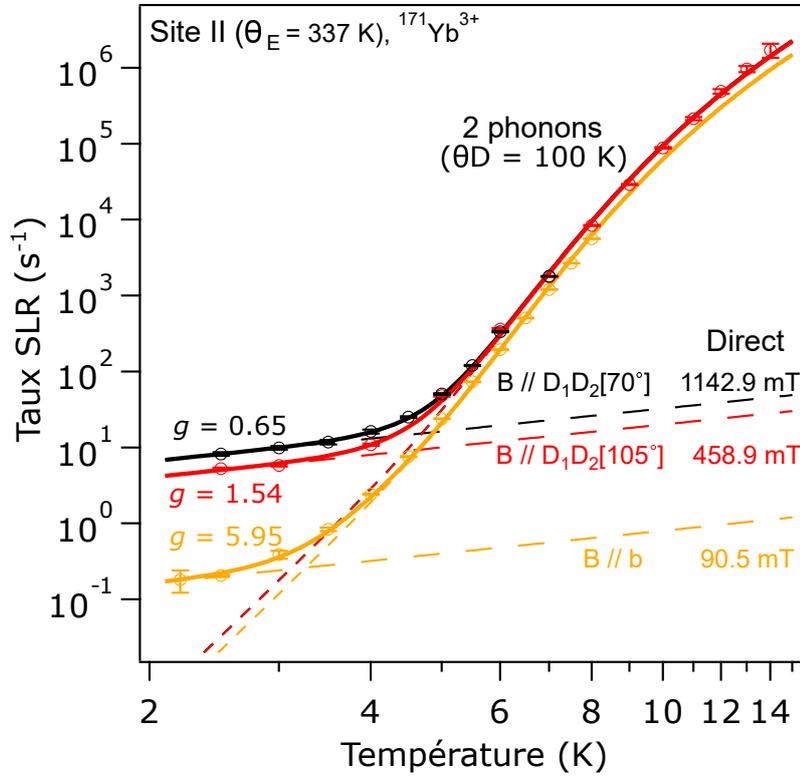


Fig. IV.4 Taux de relaxation de Yb^{3+} dans le site 2 de Y_2SiO_5 mesuré par *inversion recovery* en fonction de la température pour différentes orientations de \mathbf{B} . Ligne : ajustement à $R_D + R_{2p}$ utilisant l'équation (IV.1). Les contributions R_D et R_{2p} sont également montrées (lignes pointillées).

Site	Isotope	Orientation de \mathbf{B}	B (mT)	α_D (s^{-1}/T^5)	α_R ($\times 10^{18} \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^4$)	θ_D (K)	θ_E (K)	Figure
1	171	b	1020.8	13.2	0.88	100	160	C.1
1	173	b	985.6	10.1	0.54	100	160	C.1
2	171	$D_1D_2[70^\circ]$	1142.9	1.7	2.4	100	337	IV.4
2	171	$D_1D_2[105^\circ]$	458.9	6.5	2.4	100	337	IV.4
2	171	b	90.5	6.7	1.6	100	337	IV.4
2	I = 0	$D_1D_2[100^\circ]$	690.8	2.1	0.39	100	337	C.2
2	171	$D_1D_2[100^\circ]$	598.6	2.7	0.35	100	337	C.2

Tableau IV.1 – Paramètres de relaxation spin-réseau ajustés d'après l'équation (I.14).

III.3.1. En effet le couplage direct est relié au mélange entre les niveaux de champ cristallin. Entre les différents isotopes, seules de légères différences ont pu être observées dans les paramètres SLR, voir figures C.1 et C.2. Cette observation est un peu surprenante car en fonction de l'isotope considéré le nombre de niveaux hyperfin change, ainsi que les fréquences des transitions. Le couplage hyperfin peut également amener des mélanges de fonctions d'ondes dans la base des $|m_S, m_I\rangle$. Les fréquences ainsi que les chemins de relaxation sont très différents, on pourrait donc s'attendre à ce que les relaxations vis-à-vis du processus direct changent entre les différents isotopes [127].

IV.5 Temps de cohérence électronique et diffusion spectrale

Les relaxations spin-phonons vues au chapitre précédent impactent de plusieurs façons le temps de cohérence de spin électronique des ions Yb^{3+} , noté T_{2e} (le temps de cohérence de spin nucléaire sera noté T_{2n}). Tout d'abord, les spins sondés (c'est à dire les spins dont on mesure la cohérence) peuvent subir des relaxations, limitant T_{2e} tel que $T_{2e} < 2T_{1e}$. De plus, les spins actifs sont sujets à des effets de déphasage, comme la diffusion spectrale causée par des perturbations magnétiques issues des relaxations des spins environnants [146]. Ce déphasage va également participer à réduire T_{2e} en ajoutant un terme Γ_ϕ à la largeur homogène. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la largeur homogène va s'écrire sous la forme : $\Gamma_h = 1/\pi T_{2e} = \Gamma_\phi + 1/2\pi T_{1e}$. Le terme Γ_ϕ va être la somme des contributions de déphasages à la largeur homogène, dont les contributions de la diffusion spectrale $\Gamma_{\phi,SD}$ ainsi que de la contribution de la diffusion spectrale instantanée $\Gamma_{\phi,ISD}$ dont nous discuterons dans le paragraphe suivant IV.6 : $\Gamma_\phi = \Gamma_{\phi,SD} + \Gamma_{\phi,ISD} + \Gamma_{\phi,autres}$. Les autres contributions à Γ_ϕ , $\Gamma_{\phi,autres}$, ne seront pas discutées dans ce chapitre, car négligeables par rapport aux autres.

Les mesures de T_{2e} ont été réalisées en utilisant la séquence d'écho de Hahn, expliquée dans le chapitre II.2.3a). Cette étude est réalisée sur les ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 1 pour un champ \mathbf{B} proche de l'axe b . Dans cette orientation le facteur g du site 1 est petit ($g = 0.7$). Chaque déclin d'écho est ajusté selon l'équation :

$$A(2\tau) = e^{-\left(\frac{2\tau}{T_{2e}}\right)^n}$$

Le coefficient n est supérieur à 1, il correspond à un coefficient d'étirement. Cette forme de déclin a originalement été proposée par W. Mims [134] pour prendre en compte un effet de diffusion spectrale agissant sur une échelle de temps similaire à T_{2e} . Un exemple de déclin d'écho de spin est montré sur la figure IV.5. Il correspond au temps de cohérence le plus long mesuré par cette méthode, $T_{2e} = 73 \mu\text{s}$ avec un coefficient d'étirement de $n = 2.73$ pour une température de 2.5 K.

Les différentes valeurs de T_{2e} mesurées par écho de Hahn (notées $T_{2e,exp}$) en fonction de la température pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$ pour un champ magnétique d'une intensité de 1020.8 mT orienté selon l'axe b sont montrées sur la figure IV.6. Les valeurs du temps de relaxation spin réseau T_{1e} mesurées (notées $T_{1e,exp}$) dans les mêmes conditions y sont également représentées. C'est valeurs sont les mêmes que celles sur la figure C.1. Aux températures

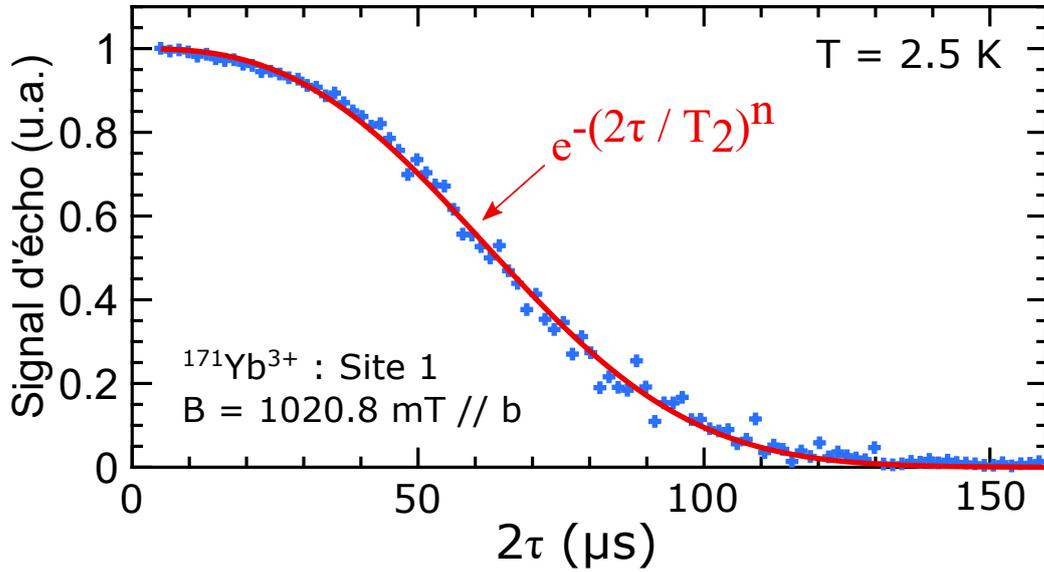


Fig. IV.5 Déclin d'écho (séquence de Hahn) à 2.5 K pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 1. Croix bleues : points expérimentaux. Ligne rouge : ajustement à une fonction exponentielle étirée, voir texte. Paramètres ajustés: $T_2 = 73 \mu\text{s}$, $n = 2.73$.

les plus élevées ($T > 7 \text{ K}$), $T_{2e,exp}$ est proche de $T_{1e,exp}$. La cohérence est donc majoritairement limitée par la relaxation des spins actifs eux-mêmes. Lorsque la température est réduite, l'écart entre $T_{2e,exp}$ et $T_{1e,exp}$ augmente fortement, montrant que le système subit du déphasage que nous attribuons à la diffusion spectrale créée par les relaxations des spins environnants. En effet, lorsqu'un spin nucléaire ou électronique change d'orientation, tous les spins électroniques des Yb^{3+} dans son environnement chimique vont être perturbés de par l'interaction dipôle-dipôle magnétique. Les ions Y^{3+} ont un faible moment magnétique ($-0.14 \mu_N$), il est peu probable qu'ils en soient la cause [114]. Ces perturbations magnétiques sont donc dues aux relaxations des ions Yb^{3+} environnants.

Quand l'influence de la diffusion spectrale sur le déclin de l'écho est clairement visible, comme sur la figure IV.5, il est difficile d'estimer la relation entre la largeur homogène et le temps de cohérence mesuré. T. Böttger *et al.* ont proposé une équation décrivant la contribution de la diffusion spectrale à la largeur homogène dans ces conditions [47, 201] :

$$\frac{1}{\pi\Gamma_{\phi,SD}} = \frac{2}{R\Gamma_{SD}} \left(\sqrt{\Gamma_0^2 + \frac{R\Gamma_{SD}}{\pi}} - \Gamma_0 \right)$$

Γ_0 représente la contribution à la largeur homogène provenant des processus bien plus rapides que le temps caractéristique de l'expérience, Γ_{SD} représente la largeur à mi-hauteur de la distribution dynamique en fréquence de la transition due aux relaxations des spins environnants et R représente le taux de relaxation des spins environnants.

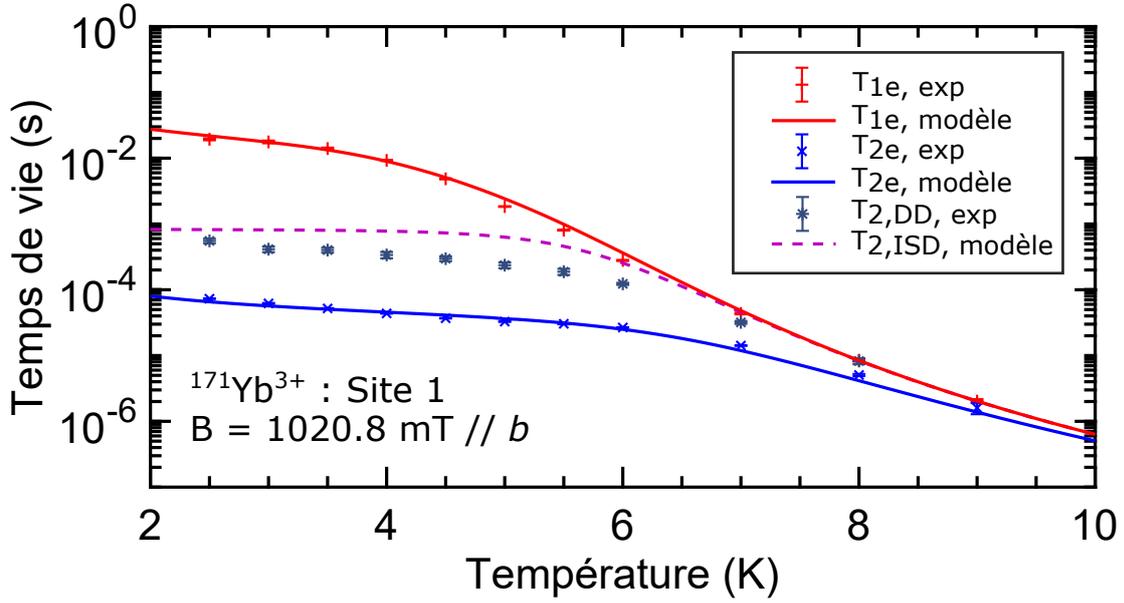


Fig. IV.6 Croix rouges : Temps de relaxation spin réseau mesurés par inversion récupération de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ T_{1e} dans le site 1 pour $\mathbf{B} \parallel b$. Ligne rouge : Ajustement aux données expérimentales en utilisant l'équation (IV.1). Croix bleues : mesures de T_{2e} par technique d'écho de Hahn pour un champ magnétique dans la même direction. Ligne bleue : estimations du temps de cohérence d'après l'équation (C.1). Étoiles bleues foncées : valeurs de temps de cohérence $T_{2,DD}$ mesurées en utilisant une séquence de découplage dynamique XY16 (voir IV.7). Ligne mauve pointillée : estimation du temps de cohérence limité par la diffusion spectrale instantanée $T_{2,ISD}$ (voir IV.6).

Dans notre cas, la diffusion spectrale est due aux relaxations des ions Yb^{3+} eux mêmes. Nous allons donc considérer la diffusion spectrale créée par les Yb^{3+} dans le site 1 et dans le site 2. La contribution Γ_0 sera négligée. On a donc :

$$\pi\Gamma_{\phi,SD} = \frac{1}{T_{SD,1,1}} + \frac{1}{T_{SD,1,2}} = \frac{\sqrt{\pi\Gamma_{1-1}R_1}}{2} + \frac{\sqrt{\pi\Gamma_{1-2}R_2}}{2} \quad (\text{IV.3})$$

Γ_{i-j} représente la largeur dipolaire des Yb^{3+} dans le site i créée par les relaxations (de taux R_j) des Yb^{3+} dans le site j . L'expression de cette largeur dipolaire est donnée dans l'annexe C.2. $T_{SD,1,1}$ et $T_{SD,1,2}$ correspondent au temps de cohérence qu'aurait le système s'il ne subissait que la diffusion spectrale venant des Yb^{3+} dans le site 1 et 2 respectivement.

Le temps de cohérence $T_{2,model}$ peut être calculé en utilisant l'équation (IV.3) en

incluant les effets de T_1 de cette façon :

$$\frac{1}{\pi T_{2,\text{modèle}}} = \Gamma_{\phi,SD} + \frac{1}{2\pi T_{1e,\text{modèle}}} \quad (\text{IV.4})$$

Les variations du temps de cohérence $T_{2,\text{modèle}}$ calculées en fonction de la température sont montrées sur la figure IV.6. Pour ce calcul, les taux de relaxation R_1 et R_2 correspondent aux taux ajustés aux valeurs expérimentales dans le paragraphe IV.4 en utilisant l'équation (IV.1). Les variations du temps de relaxation correspondent à $T_{1e,\text{modèle}} = 1/R_1$. L'accord avec les mesures expérimentales du temps de cohérence $T_{2e,\text{exp}}$ est excellent.

La figure IV.7 montre ces différentes contributions permettant de calculer directement $T_{2e,\text{modèle}}$ à partir de l'équation (IV.4) : $T_{SD,1,1}$, $T_{SD,1,2}$ et $T_{1e,\text{modèle},1} = 1/R_1$. $T_{1e,\text{modèle},2} = 1/R_2$ est également représenté car il sert à calculer $T_{SD,1,2}$. On voit que les relaxations sont bien plus rapides dans le site 2 que dans le site 1 ($T_{1e,\text{modèle},1} \gg T_{1e,\text{modèle},2}$) pour cette orientation de champ magnétique, surtout aux basses températures. Cela vient du fait que le g effectif est plus grand pour le site 1 ($g = 5.95$) que pour le site 2 ($g = 0.7$), et que le processus dominant (processus direct) a une dépendance en g^2 à champ magnétique fixe, voir la discussion au paragraphe précédent. Aux basses températures, le temps de cohérence estimé $T_{2,\text{modèle}}$ est donc limité par la contribution venant des Yb^{3+} du site 2: $T_{SD,1,2}$. À 2 K, la valeur estimée de $T_{2,\text{modèle}} = 1/\pi\Gamma_{\phi,SD}$ de 55 μs pour une contribution de $T_{SD,1,2} = 58 \mu\text{s}$ de la part du site 2 et de $T_{SD,1,1} = 1.1 \text{ ms}$ de la part du site 1. Afin d'étudier de manière plus approfondie les différentes contributions à la diffusion spectrale, des mesures d'échos 3-pulses ont été réalisées dans cet échantillon. Cette étude est décrite en annexe C.3. Les résultats obtenus confortent les estimations obtenues précédemment.

Pour un champ magnétique placé selon une autre orientation, on peut s'attendre à ce que ces dynamiques changent. En effet, nous avons vu dans le paragraphe IV.4 que, à basse température, la relaxation des ions Yb^{3+} est dominée par le processus direct, correspondant à l'émission ou bien l'absorption d'un phonon résonant avec la transition de spin électronique. Or ce processus dépend de l'orientation du champ magnétique, voir figure IV.4. La diffusion spectrale, étant issue de ces relaxations, sera également dépendante de l'orientation du champ magnétique. Certaines orientations de champ magnétique pourraient donc montrer moins de diffusion spectrale. Ce serait par exemple le cas d'une orientation pour laquelle les ions étudiés auraient un grand facteur g , et que les ions dans l'autre site auraient un g petit. En effet, puisque la RPE fonctionne à fréquence fixe, le taux caractéristique du processus direct varie en $1/g^2$ pour les ions sondés (gB constant). En revanche, pour les ions dans l'autre site, le taux de relaxation du processus direct varie en g^2 (à B constant), voir équation (IV.2).

Un autre paramètre à prendre en compte est le fait que pour une même orientation, le temps de cohérence mesuré sur les Yb^{3+} ayant un spin nucléaire nul ($I = 0$) est légèrement plus court que pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$. La cause de cette différence pourrait être un phénomène de diffusion spectrale instantanée (ISD). En effet les ions Yb^{3+} ($I = 0$) subissent la même diffusion spectrale que les ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$, il n'y a donc pas de raison pour que leur temps de cohérence soit plus petit à cause de ce phénomène. Cependant, il sont présents en plus

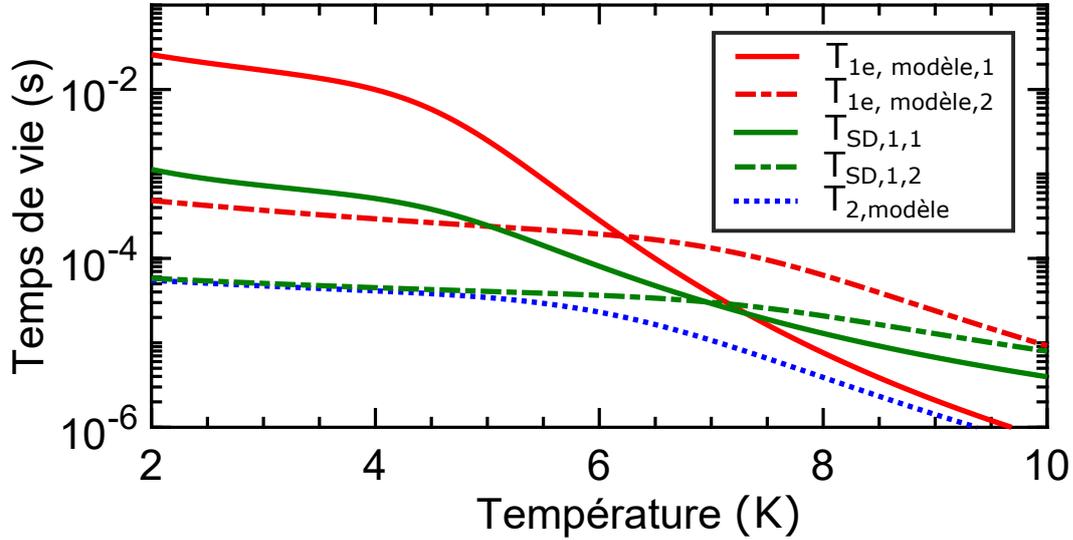


Fig. IV.7 Différentes contributions à la diffusion spectrale des Yb^{3+} dans le site 1 apportée par les ions Yb^{3+} dans les deux sites. Les valeurs de temps de relaxation spin-réseau du site 2 sont estimées connaissant les paramètres SLR déjà déterminés (courbe rouge pointillée). La courbe pointillée bleue correspond au temps de cohérence des ions Yb^{3+} dans le site 1 en sommant la contribution des Yb^{3+} dans les deux sites (courbes vertes).

grande concentration dans l'échantillon utilisé, et donc potentiellement plus sensibles à l'ISD. Pour calculer T_{2e} il faut donc considérer à la fois la diffusion spectrale et la diffusion spectrale instantanée : $\Gamma_{\phi} = \Gamma_{\phi,SD} + \Gamma_{\phi,ISD}$. L'étude de l'ISD est l'objet du paragraphe suivant.

IV.6 Étude de la diffusion spectrale instantanée

L'ISD est un processus de diffusion spectrale provoqué par les excitations micro-ondes que l'on envoie pour générer l'écho de spin, notamment le pulse de refocalisation (pulse π) [113, 115]. L'effet du pulse π est d'inverser la population dans la transition de spin électronique étudiée, ce qui va changer l'état quantique m_S des spins résonants. Cela va créer un changement des champs magnétiques locaux des ions, et donc créer de la diffusion spectrale. L'ISD existe également dans le cas d'excitation optique. Dans ce cas la l'excitation change à la fois le dipôle magnétique et le dipôle électrique des ions résonants, ce qui peut affecter d'autant plus la cohérence en fonction de la nature des couplages ions-ions. De ce fait l'étude de l'ISD est également un moyen de caractériser les couplages entre les ions qui pourraient être exploités dans des applications d'information quantique en permettant des intrications entre qubits ou d'effectuer des opérations logiques [202].

Pour notre étude de la dynamique des transitions de spin de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 , il est

important d'étudier ce phénomène, car il est possible qu'il limite partiellement la cohérence des ions Yb^{3+} , et notamment des ions présents en grande concentration, les isotopes $^{168}\text{Yb}^{3+}$, $^{170}\text{Yb}^{3+}$, $^{172}\text{Yb}^{3+}$, $^{147}\text{Yb}^{3+}$ et $^{176}\text{Yb}^{3+}$.

L'effet de l'ISD peut être étudié en changeant l'aire du second pulse dans une séquence d'écho de Hahn. L'aire de ce pulse détermine l'angle θ de rotation des moments magnétiques autour du pulse d'excitation. La probabilité de changer l'état quantique m_S des spins de la transition RPE considérée est donnée par $\sin^2\frac{\theta}{2}$. Lorsque la bande spectrale d'excitation est bien supérieure à largeur inhomogène de spin, cette probabilité est la même pour tous les ions. Dans le cas contraire, il faut prendre en compte une probabilité moyenne $\langle \sin^2\frac{\theta}{2} \rangle$, dont le calcul est explicité en C.4. Dans les mesures précédentes, nous avons $\langle \sin^2\frac{\theta}{2} \rangle \approx 0.3$ pour un pulse de refocalisation d'une durée 32 ns. Il est possible d'estimer la contribution à la décohérence par ISD apportée par un pulse d'angle de rotation θ par l'équation suivante [203]:

$$T_{2,\text{ID}}^{-1} = \frac{2\pi^2\mu_0\hbar C\gamma^2}{9\sqrt{3}} \langle \sin^2\frac{\theta}{2} \rangle \quad (\text{IV.5})$$

Ici C représente la concentration en spins résonants. Cette concentration peut être calculée à partir de la concentration nominale totale en ions Yb^{3+} : $n = 9.4 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$. Dans notre cas, le champ magnétique est orienté dans le plan D_1D_2 , on s'attend à ce que $C = n \times 0.5 \times 0.7 = 3.29 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ pour les ions Yb^{3+} à spin nucléaire nul ($I = 0$). En effet on considère les ions Yb^{3+} équitablement répartis dans les deux sites de Y_2SiO_5 , et les isotopes de Yb^{3+} à spin nucléaire nul représentent 70 % du nombre total d' Yb^{3+} . Pour les isotopes $^{171}\text{Yb}^{3+}$, on s'attend à ce que $C = n \times 0.5 \times 0.5 \times 0.14 = 3.36 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. En effet il y a 4 niveaux hyperfins équitablement peuplés aux températures de travail, et le ratio isotopique est de 14.3 %.

La figure IV.8 montre les variations de T_{2e} en fonction de $\langle \sin^2\frac{\theta}{2} \rangle$. Pour les isotopes de Yb^{3+} à spin nucléaire nul, il y a une très nette diminution de $1/T_{2e}$ lorsque l'on diminue $\langle \sin^2\frac{\theta}{2} \rangle$ (pente : $p_{(I=0)} = 103 \pm 13$ kHz). Cette diminution est bien plus petite pour les $^{171}\text{Yb}^{3+}$ (pente : $p_{(I=1/2)} = 8 \pm 2$ kHz). Cette différence d'un facteur 14.5 dans ces pentes correspond relativement bien au facteur théorique dans les concentrations respectives en ions Yb^{3+} ($I = 0$) par rapport aux ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ que l'on peut calculer : $0.7/(0.14 \times 0.5) = 10$. L'effet de l'ISD est donc bien plus important sur les isotopes à spin nul, ce qui explique pourquoi les temps de cohérence mesurés sont légèrement plus courts que pour les ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$. Si on extrapole la limite des deux courbes présentes sur la figure IV.8 pour $\langle \sin^2\frac{\theta}{2} \rangle \rightarrow 0$, on trouve respectivement $T_{2e} = 30 \mu\text{s}$ et $33 \mu\text{s}$ pour Yb^{3+} ($I = 0$) et $^{171}\text{Yb}^{3+}$. Cette valeur correspond au temps de cohérence sans diffusion spectrale instantanée.

Il est possible de calculer la contribution à l'ISD présente dans les valeurs de T_{2e} mesurées dans le chapitre précédent pour un champ $\mathbf{B}||b$ d'une intensité de 1020.8 mT. Dans cette orientation nous avons $g = 0.7$ pour le site 1. D'après la formule (IV.5), on calcule $\Gamma_{\phi,\text{ISD}} = 313$ Hz. Cette contribution est bien plus petite que la contribution de la diffusion spectrale de $\Gamma_{\phi,\text{SD}} = 5.78$ kHz. L'ISD n'est donc pas le processus de décohérence prédominant pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans cette orientation de champ magnétique. Il est possible

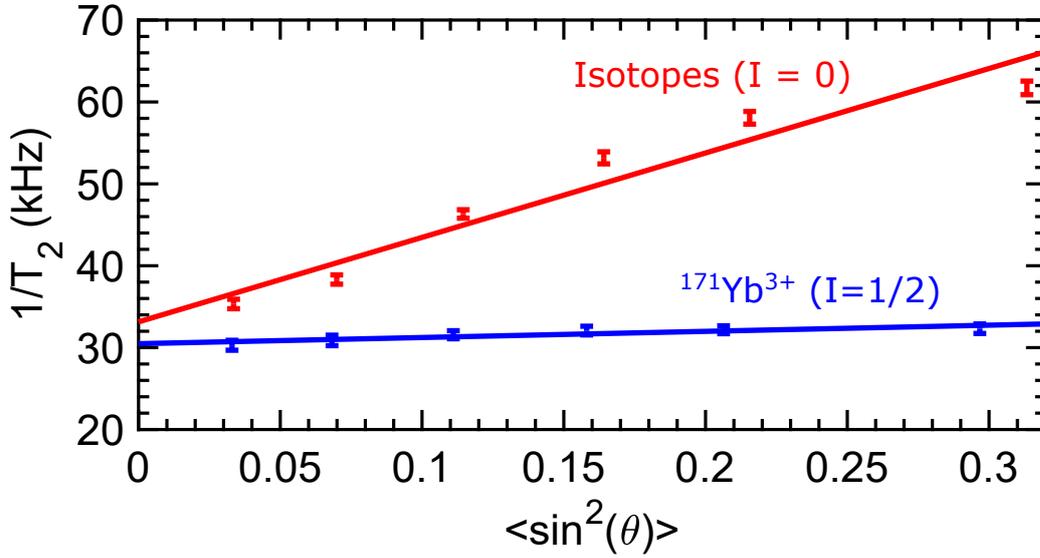


Fig. IV.8 Étude de l'effet de la diffusion spectrale instantanée sur la cohérence électronique de Yb^{3+} ($I = 0$) et $^{171}\text{Yb}^{3+}$. Les temps de cohérence sont mesurés en fonction de $\langle \sin^2(\theta) \rangle$ (voir texte) pour une température de 3 K et un champ magnétique orienté à 65° de D_1 dans le plan D_1D_2 .

de calculer la variation qu'aurait le temps de cohérence des ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 1 en ne considérant que les effets de T_{1e} et d'ISD, c'est à dire en supprimant les effets de diffusion spectrale :

$$\frac{1}{\pi T_{2,ISD}} = \Gamma_{ISD} + \frac{1}{2\pi T_{1e}}$$

Les variations calculées de $T_{2,ISD}$ sont montrées sur la figure IV.6. On trouve aux basses température un temps de cohérence $T_{2,ISD}$ limité à 1 ms.

En ce qui concerne les isotopes à spin nucléaire nul ($I = 0$), pour la même orientation de champ on calcule $\Gamma_{\phi,ISD} = 7.0$ kHz. Le terme de diffusion spectrale instantanée n'est donc plus négligeable par rapport au terme de diffusion spectrale. Cela explique pourquoi le temps de cohérence mesuré est plus petit que pour les ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$.

IV.7 Découplage dynamique

L'étude présentée au paragraphe IV.5 montre que les spins électroniques des Yb^{3+} subissent de la diffusion spectrale venant des relaxations des spins électroniques d'autres Yb^{3+} environnants. Nous avons également vu dans le chapitre IV.6 que les isotopes de Yb^{3+} à spin nuls subissent plus de diffusion spectrale instantanée que les isotopes $^{171}\text{Yb}^{3+}$, car beaucoup plus concentrés dans l'échantillon. Pour l'orientation du champ magnétique considérée, $\mathbf{B} \parallel b$, nous avons vu que la diffusion spectrale vient majoritairement des ions Yb^{3+} dans le site 2 pour des températures inférieures à 5 K, dû au fait qu'au champ

magnétique considéré les relaxations par processus direct de ces ions sont relativement rapides. Nous avons également vu que c'est cette diffusion spectrale importante qui donne aux déclin d'échos de spin une forme caractéristique d'exponentielle étirée telle que le décrit W. Mims [134], voir figure IV.5. Dans ces conditions, l'utilisation du découplage dynamique peut permettre d'augmenter considérablement le temps de cohérence mesuré. Le fonctionnement du découplage dynamique est expliqué dans le le paragraphe II.2.3.d). Une illustration de la séquence de XY16, qui est la séquence utilisée ici est montrée figure II.12.

Nous avons pu réaliser des expériences de découplage dynamique en utilisant la séquence XY16 sur les ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ pour une orientation de champ magnétique similaire à celle utilisée pour les mesures de T_{2e} par séquence de Hahn, visibles figure IV.6. Cette séquence XY16 permet de mesurer des temps de cohérence $T_{2,DD}$ en découplant les ions considérés de la diffusion spectrale due aux relaxations des spins environnants. L'efficacité de cette séquence dépend de la séparation temporelle entre les pulses : 2τ . Si τ est trop long, l'effet du découplage dynamique est réduit. Si, au contraire τ est trop court, la grande densité de pulses peut amener des erreurs qui s'accumulent et réduisent artificiellement $T_{2,DD}$. Un compromis est donc à trouver afin de mesurer les $T_{2,DD}$ les plus long possible. Ici, les moyens expérimentaux ne permettent pas de mesures pour $\tau \leq 3 \mu\text{s}$ et les temps de cohérence maximums ont été mesurés pour $\tau = 8 \mu\text{s}$.

Les valeurs de $T_{2,DD}$ mesurées utilisant une séquence avec $\tau = 8 \mu\text{s}$ sont montrées sur la figure IV.6. Nous pouvons voir que pour une température de 2.5 K, alors qu'une séquence de Hahn donne $73 \mu\text{s}$, on arrive à $T_{2,DD} = 550 \mu\text{s}$ en utilisant XY16, ce qui montre que cette séquence est efficace pour découpler les Yb^{3+} du bruit provoqué par les spins environnants. Les temps de cohérence atteints en utilisant le découplage dynamique approchent la limitation estimée par diffusion spectrale instantanée $T_{2,ISD}$ calculées le paragraphe IV.6. En effet, le découplage dynamique permet de découpler du bruit magnétique créé par les relaxations des spins environnants, mais ne permet pas de se découpler du bruit créé par les excitations micro-ondes. La diffusion spectrale instantanée reste donc une limitation au temps de cohérence que l'on peut mesurer. Une façon d'augmenter les temps de cohérence mesurés serait d'utiliser un échantillon moins concentré en ions Yb^{3+} .

IV.8 Temps de cohérence nucléaire, ENDOR

Les isotopes $^{171}\text{Yb}^{3+}$ et $^{173}\text{Yb}^{3+}$ possèdent un degré de liberté supplémentaire exploitable pour des applications de communication quantique : les transitions de spin nucléaire. La différence entre transitions de spin nucléaire et spin électronique ne sont bien définies qu'à partir d'une certaine intensité de champ magnétique pour les ions Kramers. Comme il en est question dans le chapitre III, aux bas champs magnétiques, lorsque l'interaction Zeeman et hyperfine sont du même ordre de grandeur, les niveaux $|m_S, m_I\rangle$ sont fortement mélangés, et il est difficile de parler de pures transitions de spin électronique ou nucléaire. Dans les conditions de RPE en bande X, le champ magnétique est assez élevé pour que cette distinction puisse se faire, et les propriétés en terme de cohérence de ces

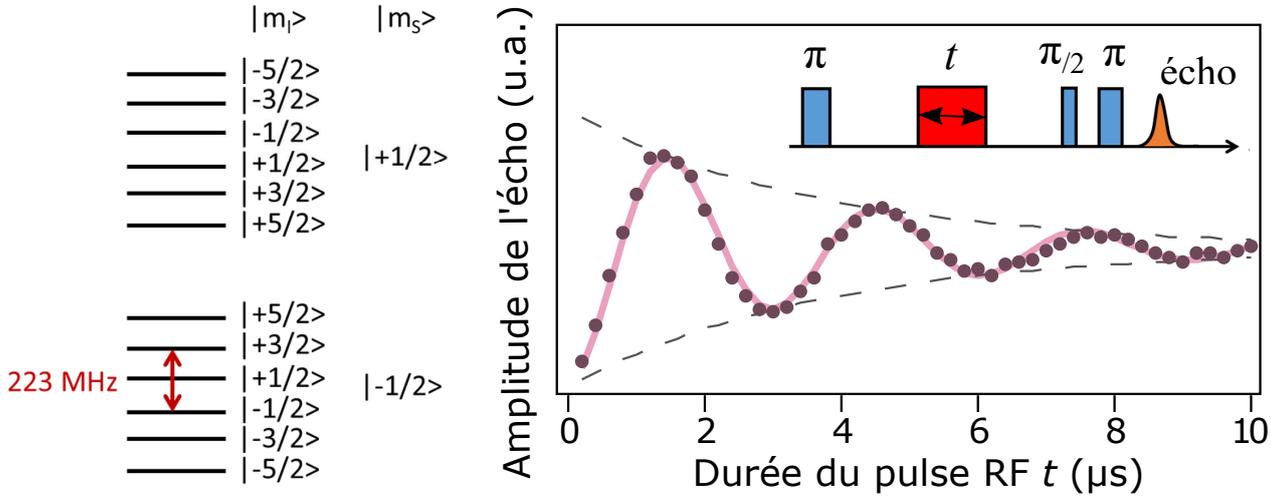


Fig. IV.9 Droite : diagramme d'énergie des niveaux hyperfins de $^{173}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 1 de Y_2SiO_5 . La flèche rouge correspond à la transition ENDOR étudiée : $| -1/2 \rangle \leftrightarrow | +3/2 \rangle$ (-), de fréquence 223 MHz pour un champ de 989 mT orienté selon l'axe b . Gauche : Mesure d'oscillations de Rabi pour la transition ENDOR désignée dans le schéma de droite. L'amplitude de l'écho est tracé en fonction de la durée t du pulse RF envoyé dans la séquence dont le schéma est montré. Cette mesure est effectuée à 4.5 K.

différents types de transitions peuvent être très différentes. Les raies ENDOR de l'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ n'étant pas visibles pour des raisons de fréquences trop élevées, l'étude présentée ici porte sur l'isotope $^{173}\text{Yb}^{3+}$ qui présente des transitions à des fréquences moins élevées, de l'ordre de quelques centaines de MHz. On pourrait s'attendre à ce que les propriétés des transitions ENDOR de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ soient proches de celles de $^{173}\text{Yb}^{3+}$, voire même légèrement meilleures que $^{173}\text{Yb}^{3+}$ (à population constante dans les niveaux hyperfins). En effet, $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ne possède que 4 niveaux hyperfins tandis ce que $^{173}\text{Yb}^{3+}$ en possède 12, séparés en deux groupes de 6 niveaux lorsqu'un champ d'intensité suffisante est appliqué, voir figure III.17. Pour le processus direct, il existe donc plus de possibilités d'absorber ou émettre un phonon dans $^{173}\text{Yb}^{3+}$, car plus de niveaux disponibles.

Les mesures présentées ici sont réalisées sur le site 1 pour un champ magnétique orienté selon l'axe b . La transition ENDOR sélectionnée pour cette étude est $| -1/2 \rangle \leftrightarrow | +3/2 \rangle$ (-). Elle correspond à une fréquence de 223 MHz pour un champ magnétique de $B = 989$ mT, voir figure IV.9. Comme décrit dans le paragraphe IV.3, à la fin de chaque séquence, un pulse de mélange RF est appliqué afin de pouvoir augmenter le taux de répétition de l'expérience. Une mesure des oscillations de Rabi, présentée figure IV.9, montre que la durée optimale d'un pulse π pour la puissance RF utilisée est environ de $1.5 \mu\text{s}$. La séquence utilisée est également décrite sur la figure. Connaître la durée optimale d'un pulse π permet de maximiser l'amplitude des échos pour les mesures suivantes.

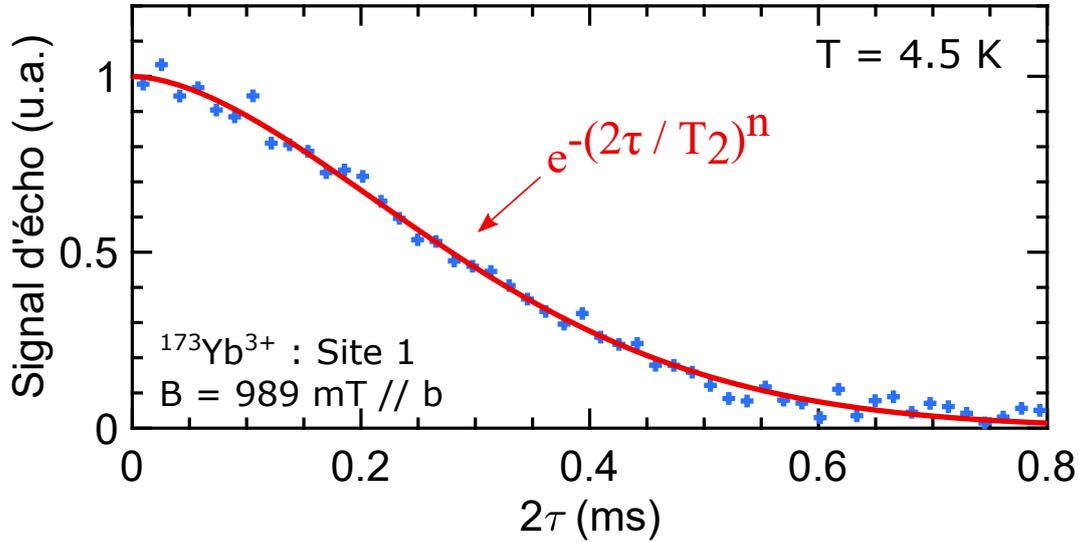


Fig. IV.10 Déclin d'écho de spin nucléaire (ENDOR) à 4.5 K pour $^{173}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 1 pour la transition $|-1/2\rangle \leftrightarrow |+3/2\rangle$ (-) (223 MHz). Croix bleues : points expérimentaux. Ligne rouge : fit à une fonction exponentielle étirée. Paramètres ajustés : $T_2 = 345 \mu\text{s}$, $n = 1.72$.

Le temps de cohérence de spin nucléaire T_{2n} est mesuré en utilisant la séquence décrite dans le chapitre II, figure II.14. Comme pour les déclins d'échos de spin électronique, la plupart des déclins d'échos de spin nucléaire mesurés ont une forme d'exponentielle étirée comme montré figure IV.10, signe de diffusion spectrale. Pour ce déclin, correspondant à une température de 4.5 K, le facteur d'étirement n vaut 1.72. La valeur des temps de cohérence T_{2n} mesurés sont globalement un ordre de grandeur plus grand que T_{2e} pour une même orientation de champ magnétique. Par exemple à 4.5, on mesure $T_{2n} = 352 \mu\text{s}$ (voir figure IV.10) pour $T_{2e} = 25 \mu\text{s}$, soit un facteur 14 fois plus élevé. Dans l'étude similaire réalisée sur $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ par G. Wolfowicz *et al.* [30], les temps de cohérence nucléaire sont un voire deux ordres de grandeurs supérieurs au temps de cohérence électronique. On observe également que T_{2n} est limité par $2T_{1e}$, comme c'est le cas dans $^{31}\text{P}:\text{Si}$ [145].

Le déclin montré sur la figure IV.10 donne un temps de cohérence $T_{2n} = 345 \mu\text{s}$ pour une température de 4.5 K. Pour cette température, la valeur de T_{1e} mesurée est de 5.0 ms (voir figure IV.6). Le temps de cohérence nucléaire est donc également limité par des effets de déphasage. Ces effets de déphasage sont très certainement de la diffusion spectrale issue des mêmes relaxations d'ions Yb^{3+} environnants qui créent la diffusion spectrale sur les transitions de spin électronique. Il est possible d'estimer cet effet en calculant le facteur gyromagnétique nucléaire effectif $\gamma_N = \frac{\partial f}{\partial B}$ compte tenu de l'Hamiltonien de spin estimé de $^{173}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. Pour cet Hamiltonien, le tenseur \mathbf{A} de l'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ est utilisé en le multipliant par le ratio des facteurs gyromagnétiques $\frac{g_{N,173}}{g_{N,171}} \approx -0.27$ et en négligeant le terme quadripolaire. Pour cette orientation de champ magnétique on

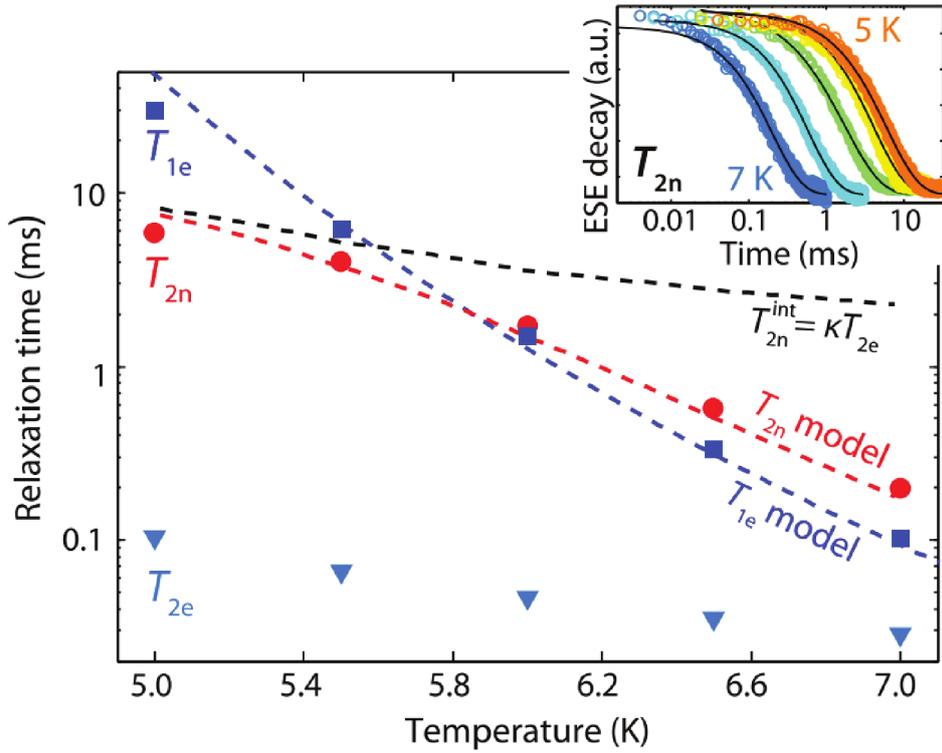


Fig. IV.11 Figure issue de la publication [30]. Temps de relaxation nucléaire et électronique de $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ en fonction de la température. L'encart correspond aux déclinés de T_{2n} mesurés entre 7 K et 5 K. T_{1e} est ajusté par une dépendance correspondante au processus Orbach. Les variations de T_{2n} sont modélisées par la somme de deux contributions telles que $1/T_{2n} = 1/2T_{1e} + 1/kT_{2e}$. Le terme $1/kT_{2e}$ est issu de la diffusion spectrale, considérée proportionnelle à la diffusion spectrale exercée sur la transition de spin électronique.

trouve $h\gamma_N/\mu_B \approx 0.01$. D'après l'équation (C.1), en utilisant les mêmes R_1 et R_2 , on estime $T_{SD} = 1/\pi\Gamma_{\phi,SD} = 0.6$ ms, ce qui n'est pas très loin de la valeur mesurée de 0.35 ms. Des mesures complémentaires non présentées dans le cadre de ce travail montrent qu'en effectuant des mesures de découplage dynamique, des temps de cohérence nucléaire jusqu'à 1.2 ms ont pu être mesurés dans ces conditions, se rapprochant de la limite $2 T_{1e}$.

IV.9 Conclusions

Dans ce chapitre ont été étudiées les propriétés dynamiques des transitions de spin électronique et nucléaire de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 dans des conditions de champ magnétique modéré ($\approx 1T$).

Les mécanismes de relaxation et de décohérence ont été identifiés. En dessous de 5 K, la relaxation est dominée par le processus direct d'absorption/émission de phonons

résonants avec la transition de spin électronique. La dynamique de ce processus dépend de l'orientation du champ magnétique, car fortement couplée à la valeur de g . Notamment pour les orientations pour lesquelles le facteur g est maximum, des temps de relaxation de l'ordre de la seconde ont été mesurés. De manière surprenante, peu de différences en terme de relaxations ont été mesurées pour les différents isotopes de Yb^{3+} en ce qui concerne le processus direct, alors que ce processus dépend fortement de la fréquence des transitions. Aux plus basses températures, on s'attend à ce que les temps de relaxation continuent de monter jusqu'à atteindre une plateau donnée par :

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} T_{1e}(T) = \lim_{T \rightarrow 0^+} \frac{1}{R_D(T)} = \frac{1}{\alpha_D g^3 B^5}$$

La RPE travaillant à gB constant, les plus grands temps de relaxation se trouveront aux orientations pour lesquelles g est le plus grand.

Il serait notamment très intéressant de pouvoir accéder à des T_{1e} longs pour les ions Yb^{3+} occupant les deux sites de Y_2SiO_5 . En effet, comme nous l'avons vu dans ce chapitre, les temps de cohérence de spin sont doublement limités par T_{1e} . D'une façon intrinsèque ($2T_{1e}$), mais également de façon indirecte à cause de la diffusion spectrale créée par les relaxations des ions Yb^{3+} en $1/T_{1e}$. Dans cette étude, des temps de cohérence électronique jusqu'à $73 \mu\text{s}$ ont pu être mesurés par la méthode d'écho de Hahn. Des temps de cohérence nucléaire ont également pu être mesurés par technique ENDOR pour $^{173}\text{Yb}^{3+}$ allant jusqu'à des valeurs de $352 \mu\text{s}$. Les temps de cohérence mesurés sont légèrement plus courts que ceux mesurée dans $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [30, 204] dans les mêmes conditions, dans lequel des temps de cohérence de spin nucléaire jusqu'à 9 ms ont pu être observé.

Nous avons vu que les isotopes de Yb^{3+} étaient bien plus affectés par de la diffusion spectrale instantanée que l'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$, venant de la différence de leur concentration relative dans l'échantillon. Il y a en effet environ 10 fois plus de Yb^{3+} ($I = 0$) que de $^{171}\text{Yb}^{3+}$. Pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$ la limitation en terme de cohérence est estimée à 1 ms à cause de l'ISD pour un champ $\mathbf{B} \parallel b$. Pour les ions Yb^{3+} ($I = 0$), la limitation par ISD est estimée à $45 \mu\text{s}$. Nous avons vu que l'effet de l'ISD peut être réduit en diminuant l'aire du pulse de refocalisation.

La diffusion spectrale créée par les relaxations des Yb^{3+} environnants peut être fortement réduite en utilisant une séquence de découplage dynamique telle que XY16. Aux basses températures, où la cohérence est limitée par la diffusion spectrale, le découplage dynamique augmente le temps de cohérence d'un ordre de grandeur. Un temps $T_{2,DD} = 0.55 \text{ ms}$ est mesuré à 2.5 K dans le site 1 de $^{171}\text{Yb}^{3+}$, alors que la valeur mesurée par écho de Hahn est de $T_{2e} = 73 \mu\text{s}$. Cependant le déphasage dû à l'ISD ne peut pas être réduit en utilisant le découplage dynamique. Une solution à l'ISD serait de réduire la concentration en ions Yb^{3+} .

Cette étude renforce l'intérêt qu'a l'ion Yb^{3+} dans la matrice Y_2SiO_5 pour les technologies quantiques. En effet, ses propriétés en terme de temps de relaxation et de temps de cohérence sont très prometteuses. Notamment, les relaxations des spins de Yb^{3+} peuvent être fortement ralenties selon des orientations particulières du champ magnétique, donnant

la possibilité d'accéder à de longs temps de cohérence. L'étude d'un cristal isotopiquement pur en $^{171}\text{Yb}^{3+}$ avec une concentration nominale plus petite que celle présente dans cet échantillon pourrait montrer des propriétés bien meilleures en terme de cohérence, car la diffusion spectrale y serait fortement réduite, notamment aux très basses températures. Cette étude donne un intérêt certain à $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ en tant que matériau qui pourrait permettre des couplages avec des circuits supraconducteurs pour former des systèmes quantiques hybrides capables de connecter les domaines micro-onde et optique avec de longs temps de cohérence.

IV.10 Points-clefs

- La relaxation des transitions de spin électronique de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 dominée par le processus direct pour $T < 3$ K. Dans ces conditions T_1 dépend de l'orientation du champ magnétique. Des temps de vie jusqu'à 3 s ont été mesurés.
- Les temps de cohérence des transitions de spin électronique et nucléaire sont limités par la diffusion spectrale issue de la relaxation des ions Yb^{3+} . Des temps de cohérence électronique de 73 μs ont été mesurés pour $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. Des temps de cohérence nucléaire de 352 μs ont été mesurés pour $^{173}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$.
- En utilisant une séquence de découplage dynamique, il est possible d'augmenter le temps de cohérence électronique à 0.55 ms.
- Les isotopes à spin nucléaire nul, présents en plus grande concentration dans l'échantillon, subissent plus de diffusion spectrale instantanée que les ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$. Il est possible de réduire cette contribution en diminuant l'aire du pulse π .

Chapitre V

Contrôle de la cohérence des ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ à champ magnétique nul

Le travail exposé dans ce chapitre a été réalisé en collaboration avec Alexey Tiranov, Antonio Ortu et Mikael Afzelius de l'Université de Genève. Certains résultats montrés dans ce chapitre ont été publiés dans :

A. ORTU, A. TIRANOV, S. WELINSKI, F. FRÖWIS, N. GISIN, A. FERRIER, P. GOLDNER, & M. AFZELIUS, Nat. Mater. **17**, 671–675 (2018) [205].

Dans ce chapitre, certaines notations vont être utilisées afin de faciliter la compréhension du lecteur. Les 4 niveaux hyperfins du niveau fondamental $^2F_{7/2}(0)$ seront notés $|1_g\rangle$, $|2_g\rangle$, $|3_g\rangle$ et $|4_g\rangle$ et les 4 niveaux hyperfins du niveau excité optique $^2F_{5/2}(0)$ seront notés $|1_e\rangle$, $|2_e\rangle$, $|3_e\rangle$ et $|4_e\rangle$. Les transitions optiques reliant ces niveaux seront notées de telle façon que par exemple $(2g - 4e)$ corresponde à la transition $|2_g\rangle \leftrightarrow |4_e\rangle$.

V.1 Introduction

Dans le chapitre III, nous avons pu découvrir le fort potentiel de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 . Ce système possède en effet de très bonnes propriétés optiques. La structure électronique et magnétique des différents isotopes de Yb^{3+} a également été déterminée. Dans le chapitre IV, les propriétés dynamiques des spins électroniques et nucléaires de Yb^{3+} et $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 ont été étudiées par résonance paramagnétique électronique. Dans ces conditions de champ magnétique (entre 0.1 et 3 T), les mécanismes de relaxation et de décohérence sont dominés par les processus spin-réseaux, notamment par le processus direct aux températures inférieures à 3 K.

Ces dynamiques changent complètement aux très bas champs magnétiques. En effet, le taux de relaxation par processus direct dépend fortement de l'intensité du champ magnétique ($\propto g^2 B^4$ lorsque $\mu_B g B \ll 2k_B T$), voir I.6.1. De plus, on s'attend à ce que les relaxations spin-spin, elles, soient plus importantes. Nous avons notamment vu dans le chapitre I que le taux de flip-flops peut s'écrire $\frac{\gamma_{\text{ff}}}{\Gamma_{inh}} \text{sech}^2(\frac{\mu_B g B}{2k_B T})$ (voir I.7). Nous verrons au chapitre VI qu'une partie la largeur inhomogène de spin Γ_{inh} dépend linéairement de

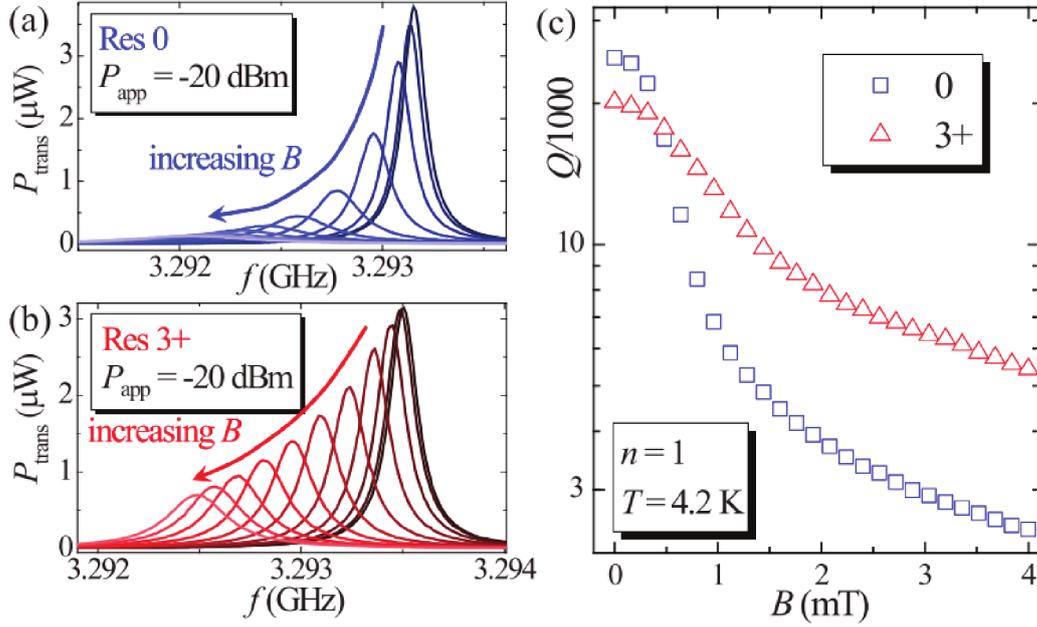


Fig. V.1 Puissance transmise en fonction de la fréquence à travers deux résonateurs supraconducteurs de design différents (a) et (b) pour différents champs magnétiques entre 0 et 1.6 mT. (c) Facteurs de qualité correspondants aux deux résonateurs pour des champs magnétiques variant de 0 à 4 mT. Figure tirée de la publication [185].

l'intensité du champ magnétique, favorisant la résonance entre les spins aux bas champs (voir VI.3.4.a)). La structure hyperfine des ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ est également très différente à bas champ magnétique par rapport aux conditions RPE (voir III.6). En effet, l'Hamiltonien de spin de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 s'écrit : $\mathcal{H}_{spin} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} - \mu_N g_N \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}$, avec \mathbf{B} le champ magnétique, \mathbf{g} le tenseur g et \mathbf{A} le tenseur hyperfin. À très bas champ magnétique, c'est le terme d'interaction hyperfine ($\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$) qui domine. En RPE en bande X (fréquence de résonance de 9.7 GHz), le champ magnétique appliqué est relativement intense (entre 50 mT et 2 T) et le terme Zeeman électronique ($\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$) domine dans l'Hamiltonien. Ces deux termes ne sont pas diagonaux dans la même base, ce qui explique que les états propres seront différents dans les deux conditions.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés spectroscopiques et dynamiques de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à zéro champ magnétique. Ces conditions représentent un intérêt particulier dans le cadre d'un couplage avec des résonateurs supraconducteurs, dont les facteurs de qualité diminuent rapidement avec l'application d'un champ magnétique. Un exemple de la variation du facteur de qualité Q en fonction du champ magnétique appliqué pour un certain type de résonateur supraconducteur est montré sur la figure V.1 [185]. On voit que quelques mT suffisent à faire varier Q de manière très conséquente. On remarque également que la fréquence du résonateur varie légèrement avec le champ magnétique (environ 620 kHz/mT).

La première partie de ce chapitre porte sur la spectroscopie optique haute résolution de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à zéro champ magnétique. La seconde partie étudie la transition d'horloge (ZEFOZ) présente à la fois pour les transitions de spin et les transitions optiques. Enfin, nous décrirons un phénomène surprenant de diffusion de spin agissant à basse température ($T < 3$ K). Ce phénomène est lié à l'augmentation du temps de relaxation spin-réseau et peut être mis à profit pour effectuer une polarisation des spins et ainsi contrôler les interactions spin-spin et la cohérence optique du système.

V.2 Partie expérimentale

a) Matériau

L'échantillon utilisé dans ce chapitre provient d'un monocristal de Y_2SiO_5 dopé à 0.001% (10 ppm de concentration nominale) par Yb^{3+} isotopiquement enrichi en $^{171}\text{Yb}^{3+}$ à 95 %. La croissance de ce cristal a été réalisée au laboratoire par la technique de Czochralski. L'échantillon est coupé et poli selon les directions b , D_1 et D_2 .

b) Montages expérimentaux

Le montage expérimental utilisé pour réaliser les spectres d'absorption dans les parties V.3 et V.5 est celui décrit dans le chapitre III sur les figures II.1, II.3 et II.4. La polarisation de la lumière est contrôlée par une lame $\lambda/2$ placée avant l'échantillon. Lorsque la polarisation n'est pas précisée, elle est selon l'axe D_2 .

Les mesures des temps de cohérence optiques et de spin présentées dans le paragraphe V.4.2 ont été réalisées à 3.5 K. Le faisceau laser passe quatre fois à travers l'échantillon suivant l'axe b (longueur 9.5 mm) selon des chemins optiques différents, de façon à augmenter l'absorption totale. L'échantillon est entouré d'une bobine de cuivre dans laquelle circule le courant radio-fréquence exciteur à 655 MHz. Le champ magnétique est contrôlé par une bobine supraconductrice placée à l'intérieur du cryostat pouvant générer un champ jusqu'à 2 T. Deux paires de bobines placées en configuration de Helmholtz sont placées à l'extérieur du cryostat de façon à générer un champ magnétique selon les deux autres directions de quelques mT maximum. Une diode laser à 980 nm génère un faisceau lumineux dont l'intensité et la fréquence sont contrôlées par un modulateur acousto-optique. Ce faisceau est séparé en deux de façon à ce que l'un passe dans l'échantillon et que l'autre serve d'oscillateur local. L'oscillateur local passe à travers un modulateur de phase, de façon à décaler sa fréquence de 3 MHz. Le signal est mesuré par détection hétérodyne balancée en mesurant les battements entre le signal et l'oscillateur local. La polarisation de la lumière est réglée telle que $\mathbf{E} \parallel D_2$. Les mesures d'échos de photon ont été réalisées par la méthode de Hahn, expliquée dans le paragraphe II.1.7. La durée d'un pulse π est de 3 μs . Les mesures d'échos de spins détectés optiquement ont été réalisées en utilisant une séquence de Hahn par RHS (voir II.3) sur la transition $|3_g\rangle \leftrightarrow |4_g\rangle$ correspondant à une fréquence de 655 MHz. Un pulse optique d'une durée de 250 ms (puissance de l'ordre du mW) résonant avec la transition $|4_g\rangle \leftrightarrow |1_e\rangle$ est envoyé avant le début de chaque séquence

afin d'augmenter la différence de population entre $|3_g\rangle$ et $|4_g\rangle$ par pompage optique.

Pour les mesures d'échos de photons en fonction du *pompage global* (voir V.5) présentées dans le paragraphe V.5.4, un second modulateur acousto-optique est ajouté en série avec le premier. L'ordre sélectionné par le second AOM est celui opposé au premier AOM afin d'augmenter le taux de réjection de l'ordre 0. Un seul AOM n'était pas suffisant pour bloquer complètement l'ordre 0, et il en résultait une faible excitation constante de l'échantillon (puissance estimée de $7.5 \mu\text{W}$). Une paire de lentille de focale $f = 100$ mm est également ajoutée en amont et en aval du cryostat afin de focaliser le faisceau dans l'échantillon. Le circuit optique est schématisé sur la figure V.2. Les changements de fréquence du laser sont effectués en appliquant un potentiel électrique sur la céramique piezoélectrique faisant tourner le réseau placé dans la cavité du laser (voir II.1.4). Ce voltage est généré par un AWG *Agilent N8242A*. Dans cette expérience, cet AWG contrôle également la puissance envoyée dans les AOM afin de réaliser les pulses optiques. Le circuit électronique est montré sur la figure V.3.

V.3 Spectroscopie haute résolution de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à champ magnétique nul.

L'étude spectroscopique haute résolution d'un cristal de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ contenant les ratios isotopiques naturels de Yb^{3+} est détaillée dans le chapitre III de ce manuscrit. Ce paragraphe détaille la spectroscopie optique haute résolution de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$.

La structure d'énergie à champ nul des niveaux hyperfins de l'état fondamental $^2\text{F}_{7/2}(0)$ ainsi que de l'état excité $^2\text{F}_{5/2}(0)$ dans le site 1 et le site 2 est montrée sur la figure V.4. Ces énergies peuvent être calculées en utilisant les Hamiltoniens déterminés dans le chapitre III (voir le tableau III.6). Chacun de ces états regroupe 4 niveaux hyperfins non-dégénérés, même à champ magnétique nul, du fait de l'anisotropie complète du tenseur hyperfin (nous le montrerons par calcul dans ce chapitre). Le profil d'absorption optique de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ est donc composé de 16 transitions optiques, reliant les 4 niveaux hyperfins de l'état fondamental aux 4 niveaux de l'état excité. Ces profils d'absorption mesurés à 2 K sont visibles sur la figure V.4. Comme pour l'échantillon dopé en isotopie naturelle (voir figure III.6), les coefficients d'absorption sont très dépendants de la polarisation de la lumière. Dans le site 1, les coefficients d'absorption des différentes transitions varient de manière indépendante, donnant un profil d'absorption global très différent selon les deux polarisations de la lumière. Au contraire, pour le site 2, les coefficients d'absorption de ces différentes transitions changent de manière similaire, donnant un profil d'absorption de même forme pour $\mathbf{E} \parallel D_1$ ou $\mathbf{E} \parallel D_2$.

Le profil d'absorption à champ nul du site 2 est particulièrement intéressant, car certaines transitions optiques sont presque entièrement résolues les unes par rapport aux autres. La figure V.5 montre les 16 transitions optiques formant le massif d'absorption. L'amplitude relative des différentes transitions optiques dans le site 2 correspond à la

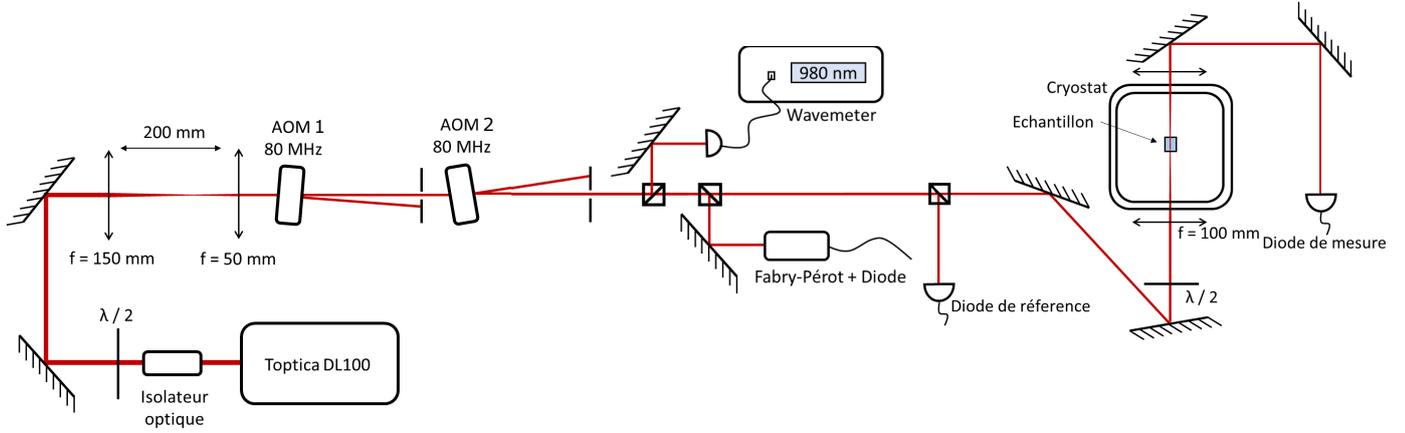


Fig. V.2 Circuit optique utilisé pour les mesures d'échos optiques et de creusement de trous spectraux présentées dans le paragraphe V.5.4.

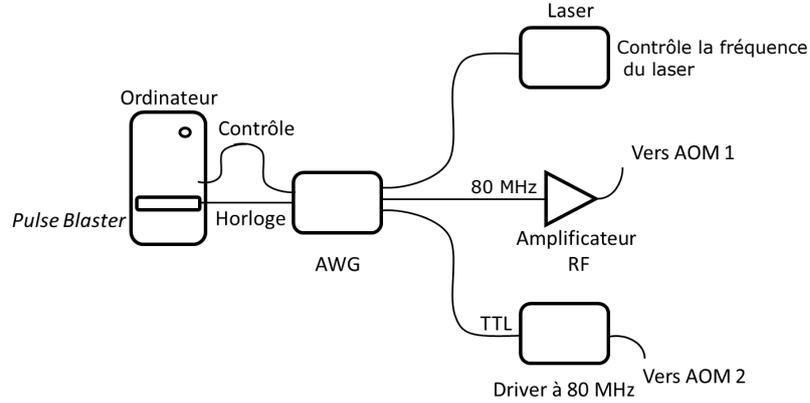


Fig. V.3 Circuit électronique utilisé pour les mesures d'échos optiques et de creusement de trous spectraux présentées dans le paragraphe V.5.4.

matrice de taux de branchement suivante:

$$\gamma_{II,D_2} = \begin{pmatrix} \gamma_{1e,1g} & \gamma_{2e,1g} & \gamma_{3e,1g} & \gamma_{4e,1g} \\ \gamma_{1e,2g} & \gamma_{2e,2g} & \gamma_{3e,2g} & \gamma_{4e,2g} \\ \gamma_{1e,3g} & \gamma_{2e,3g} & \gamma_{3e,3g} & \gamma_{4e,3g} \\ \gamma_{1e,4g} & \gamma_{2e,4g} & \gamma_{3e,4g} & \gamma_{4e,4g} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.15 & 0.06 & 0.08 & 0.71 \\ 0.06 & 0.16 & 0.70 & 0.04 \\ 0.07 & 0.73 & 0.15 & 0.05 \\ 0.73 & 0.05 & 0.07 & 0.19 \end{pmatrix}$$

Cette matrice a été déterminée par des mesures de creusement de trous spectraux pour une lumière polarisée selon l'axe D_2 (voir annexe D.1).

Sur la figure V.5, les raies les plus intenses correspondent aux transitions $(1g - 4e)$, $(2g - 3e)$, $(3g - 2e)$ et $(4g - 1e)$. Il y a également la contribution d'une raie d'absorption correspondant à la concentration résiduelle en isotopes $I = 0$ de Yb^{3+} . Cette absorption est en accord avec les 0.5 ppm de concentration théoriques (5% des 10 ppm de concentration nominale). Les raies optiques correspondent à des Lorentziennes de largeur 560 MHz. À cette température (2 K) les raies sont élargies de manière inhomogène. En effet,

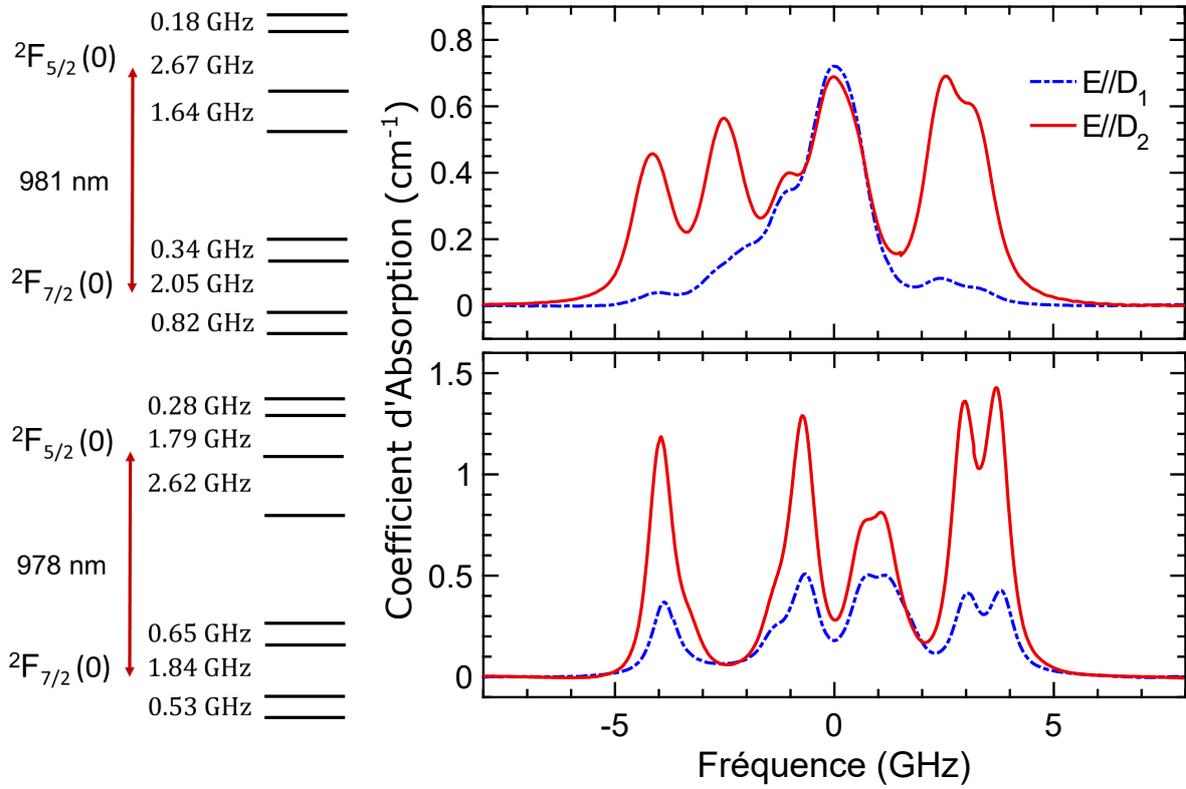


Fig. V.4 Diagrammes d'énergie et spectres d'absorption haute résolution à 2 K des raies correspondantes aux transitions $^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow ^2F_{5/2}(0)$ de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 dans le site 1 (figure du haut) et dans le site 2 (figure du bas) pour différentes polarisations de la lumière. L'axe des fréquences est centré sur 305454.8 GHz (981.46 nm dans le vide) pour le site 1 et 306267.5 GHz (978.86 nm dans le vide) pour le site 2.

nous allons voir par la suite qu'il est possible de creuser des trous spectraux fins dans ces raies optiques, preuve que la largeur homogène est bien plus étroite. Sur cette figure, nous pouvons également voir que la transition de plus basse énergie ($4g - 1e$) est presque entièrement séparée du reste du profil d'absorption. Il existe donc toute une région sur laquelle le laser est résonant avec une seule transition optique. Sur cette région, le laser n'interagit avec qu'une seule classe d'ion¹. Lorsque plusieurs transitions optiques se recouvrent, il est nécessaire de procéder à une étape de sélection de classes (*class cleaning* expliqué en détail dans [206]) avant d'effectuer par exemple le stockage d'un photon. Si cette étape n'est pas réalisée, le photon peut être absorbé par une des classes d'ion qui ne correspond pas à celle du protocole de stockage. Dans notre cas, il est donc très intéressant de n'avoir qu'une classe d'ion résonante, car l'étape de *class cleaning* n'est plus requise.

1. On parle de classe d'ion lorsque plusieurs transitions optiques entre différents niveaux hyperfins se recouvrent, du fait de l'élargissement inhomogène optique. Les classes qui interagissent avec le laser correspondent aux groupes d'ions résonants de chacune de ces transitions.

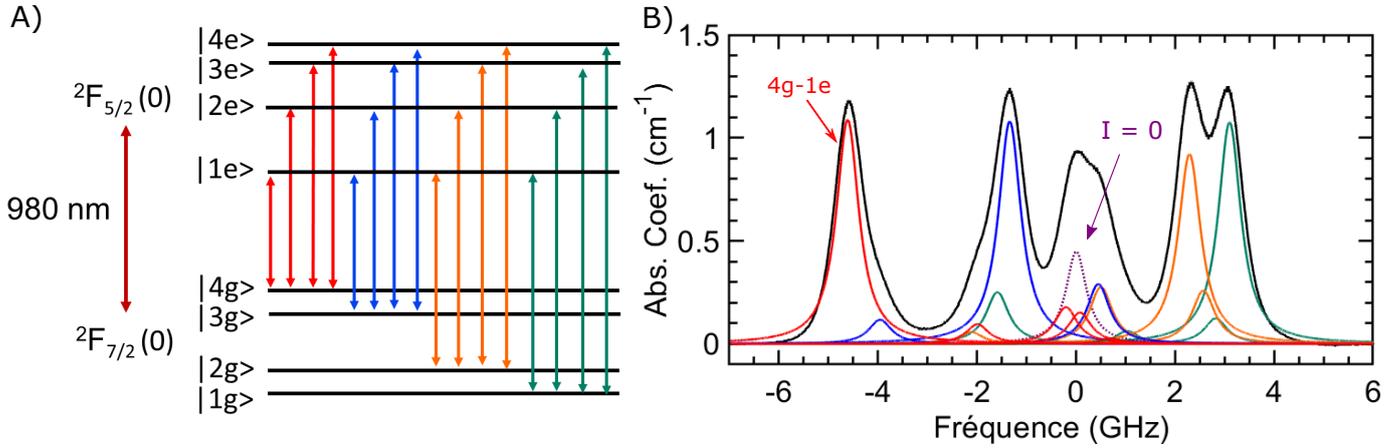


Fig. V.5 A) Diagramme de niveaux d'énergie de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ pour le site 2 avec les 16 transitions optiques ${}^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow {}^2F_{5/2}(0)$ déduit de l'Hamiltonien de spin déterminé au chapitre III. B) En noir : spectre d'absorption haute résolution de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dans le site 2 centré à une fréquence de 306268.32 GHz. La polarisation de la lumière est selon d'axe D_2 . Violet pointillé : raie correspondante aux isotopes $I = 0$. Lignes de couleurs : différentes transitions optiques montrées dans le schéma de niveau A). L'intensité relative correspond aux taux de branchement mesurés par creusement de trous spectraux, voir annexe D.1.

V.4 Augmentation simultanée de la cohérence dans les transitions micro-ondes et optiques à zéro champ magnétique

V.4.1 Structure hyperfine à champ nul, ZEFOZ

L'ion $^{171}\text{Yb}^{3+}$ combine un spin électronique $\mathbf{S} = 1/2$ et un spin nucléaire $\mathbf{I} = 1/2$. Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre III, les niveaux de spin ce système peuvent être décrits par un Hamiltonien de spin du type :

$$\mathcal{H}_{spin} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} - \mu_N g_N \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}$$

\mathbf{g} représente le tenseur g et \mathbf{A} le tenseur hyperfin. Nous avons également vu dans la partie III.4 que ces tenseurs possèdent trois valeurs propres différentes (A_1 , A_2 et A_3), du fait de la basse symétrie de Y_2SiO_5 . Cette caractéristique entraîne une levée totale de la dégénérescence des niveaux de spins, même à champ magnétique nul.

Lorsque $\mathbf{B} = \mathbf{0}$, l'Hamiltonien de spin se résume au terme d'interaction hyperfin qui peut s'écrire ainsi dans la base $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ où \mathbf{A} est diagonal :

$$\mathcal{H}_{spin} = A_1 \mathbf{I}_x \cdot \mathbf{S}_x + A_2 \mathbf{I}_y \cdot \mathbf{S}_y + A_3 \mathbf{I}_z \cdot \mathbf{S}_z$$

La diagonalisation de cet Hamiltonien (dont le calcul est explicité en annexe D.2) donne

les fonctions d'onde suivantes avec les énergies propres correspondantes :

$$\begin{aligned}
 |4_g\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) & \rightarrow & E_{4g} = \frac{A_3 + (A_1 - A_2)}{4} \\
 |3_g\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle) & \rightarrow & E_{3g} = \frac{A_3 - (A_1 - A_2)}{4} \\
 |2_g\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \uparrow\rangle + |\downarrow, \downarrow\rangle) & \rightarrow & E_{2g} = \frac{-A_3 + (A_1 - A_2)}{4} \\
 |1_g\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \uparrow\rangle - |\downarrow, \downarrow\rangle) & \rightarrow & E_{1g} = \frac{-A_3 - (A_1 - A_2)}{4}
 \end{aligned}$$

On utilise ici la même convention que dans III.6, c'est à dire que $|\uparrow, \uparrow\rangle = |S_z = +1/2, I_z = +1/2\rangle$, $|\downarrow, \downarrow\rangle = |S_z = -1/2, I_z = -1/2\rangle$, etc...

On voit tout d'abord que dans un cristal de symétrie plus élevée, par exemple de symétrie axiale dans lequel deux des trois valeurs propres de \mathbf{A} seraient égales, certains niveaux peuvent se retrouver dégénérés. C'est par exemple ce que l'on voit dans $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{YVO}_4$, qui possède deux niveaux hyperfins dégénérés à champ nul [52]. De plus, on remarque que les fonctions d'onde présentent un mélange complet en terme de $|m_S, m_I\rangle$. Cette structure est identique pour les niveaux dans l'état excité $^2\text{F}_{5/2}(0)$, mais avec les valeurs propres du tenseur hyperfin de l'état excité.

Imaginons maintenant que l'on applique un champ magnétique peu intense, de sorte que les termes Zeeman électronique $\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$ et nucléaire $-\mu_N g_N \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}$ ne représentent que des perturbations par rapport au terme hyperfin $\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$. Si l'on calcule la perturbation au premier ordre sur les fonctions d'onde produite par les opérateurs présents dans ces termes, on trouve:

$$\begin{aligned}
 \langle 1_g | \mathbf{S}_x | 1_g \rangle &= 0 ; \langle 1_g | \mathbf{S}_y | 1_g \rangle = 0 ; \langle 1_g | \mathbf{S}_z | 1_g \rangle = 0 \\
 \langle 1_g | \mathbf{I}_x | 1_g \rangle &= 0 ; \langle 1_g | \mathbf{I}_y | 1_g \rangle = 0 ; \langle 1_g | \mathbf{I}_z | 1_g \rangle = 0
 \end{aligned}$$

Et cela également pour $|2_g\rangle$, $|3_g\rangle$ et $|4_g\rangle$.

On a donc :

$$\begin{aligned}
 \langle 1_g | \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} | 1_g \rangle &= 0 \\
 \langle 1_g | \mu_N g_N \mathbf{B} \cdot \mathbf{I} | 1_g \rangle &= 0
 \end{aligned}$$

Et également pour $|2_g\rangle$, $|3_g\rangle$ et $|4_g\rangle$. Cette propriété est également valable pour les niveaux de spin de l'état excité optique : $|1_e\rangle$, $|2_e\rangle$, $|3_e\rangle$ et $|4_e\rangle$.

Cela veut dire qu'à champ magnétique nul, une perturbation magnétique n'a pas d'effet au premier ordre sur les niveaux d'énergie. Par conséquent, pour les transitions de spin ainsi que chaque transition optique reliant un niveau de spin de $^2\text{F}_{7/2}(0)$ à un niveau de spin de $^2\text{F}_{5/2}(0)$, le gradient Zeeman au premier ordre $\mathbf{S}_1 = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{B}}$ est nul (E représente l'énergie de la transition). Ceci est la définition d'un point ZEFOZ (*Zero First Order*

Zeeman, voir I.8).

La largeur homogène d'une transition s'exprime ainsi :

$$\Gamma_h = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{2\pi T_1} + \Gamma_\phi$$

Le premier terme représente le terme de relaxation de la population et le second terme est la composante à la largeur homogène contenant l'ensemble des processus de déphasage. Nous avons vu dans le chapitre I que lorsque la perturbation principale est magnétique, ce terme peut s'écrire :

$$\Gamma_\phi \simeq \mathbf{S}_1 \cdot \Delta \mathbf{B} + \Delta \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_2 \cdot \Delta \mathbf{B}$$

où $\Delta \mathbf{B}$ représente la perturbation magnétique.

Pour les transitions de spin et optiques de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, à zéro champ magnétique, on a donc :

$$\Gamma_\phi \simeq \Delta \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_2 \cdot \Delta \mathbf{B}$$

La contribution de déphasage pur à la largeur homogène est donc fortement réduite car il ne reste que le terme de second ordre. Si le temps de cohérence est limité par des processus de déphasage liés à des fluctuations du champ magnétique, alors le temps de cohérence devrait augmenter au champ nul.

Cependant, on a toujours les éléments de transition $\langle \Psi_i | \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} | \Psi_j \rangle \propto \mu_B g$ avec $\Psi_i \neq \Psi_j$ et $\{\Psi_i, \Psi_j\} \in \{|1_g\rangle, |2_g\rangle, |3_g\rangle, |4_g\rangle\}$. Ce qui veut dire que les moments dipolaires magnétiques des transitions de spin ne changent pas, et peuvent prendre de grandes valeurs pour des orientations du champ magnétique exciteur pour lesquelles g est grand. De grands moments magnétiques permettent un couplage efficace aux photons micro-ondes.

V.4.2 Expérience

Afin de montrer l'effet du ZEFOZ à zéro champ magnétique, les temps de cohérence de spin ont été mesurés dans le site 2 sur la transition $(3g - 4g)$ (fréquence 655 MHz à zéro champ magnétique) et les temps de cohérence optiques ont été mesurés sur la transition $(4g - 1e)$ à 306262.9 GHz (978.87 nm) pour différents champs magnétiques. Les transitions optiques $(4g - 1e)$ et $(3g - 1e)$ sont particulièrement intéressantes car elles sont complètement séparées du massif de raies contenant toutes les autres transitions optiques, voir figure V.5.

La figure V.6 montre les variations des temps de cohérence de spin noté T_2^s en B) et optique noté T_2^o en A) en fonction de l'intensité du champ magnétique. Il est possible de voir que T_2^s et T_2^o augmentent de façon significative lorsque l'intensité du champ magnétique se rapproche de zéro. T_2^s et T_2^o atteignent respectivement les valeurs de 1 ms et 180 μs aux champs \mathbf{B} les plus petits. Ces valeurs sont très élevées pour un ion Kramers à zéro champ magnétique. À titre de comparaison, un échantillon de $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$

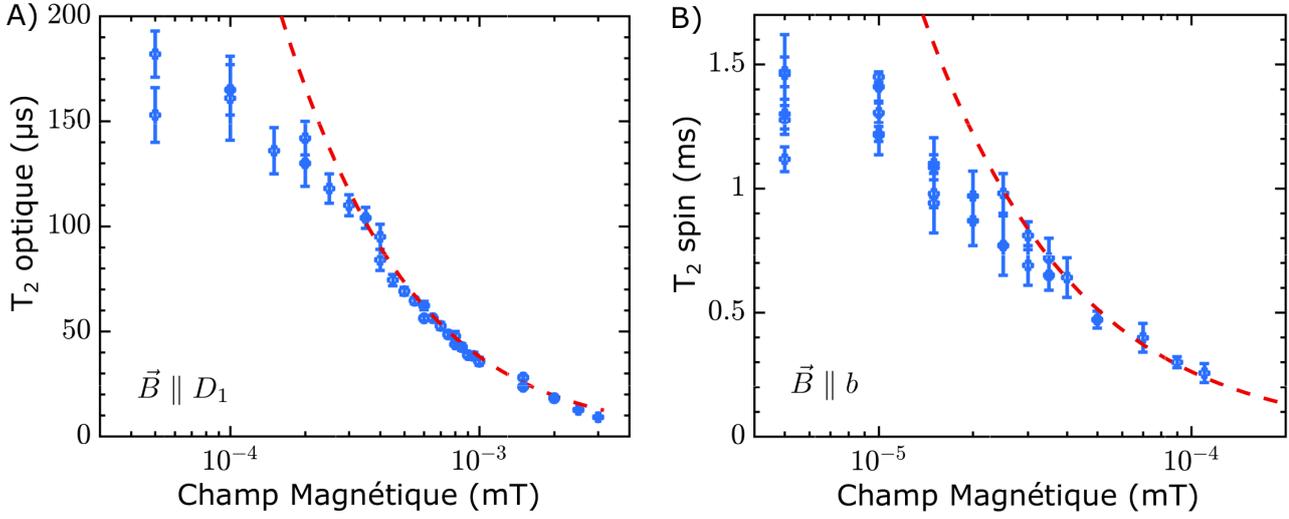


Fig. V.6 A) Temps de cohérence optiques T_2^o mesurés sur la transition $|4_g\rangle \leftrightarrow |1_e\rangle$ à 3.5 K en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué selon la direction D_1 . B) Temps de cohérence de spin T_2^s mesurés sur la transition $|3_g\rangle \leftrightarrow |4_g\rangle$ à 3.5 K en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué selon la direction b . Pour A) et B) les lignes rouges pointillées représentent les variations théoriques de $1/\pi\Gamma_\phi$ attendues pour un bruit magnétique de $\Delta\mathbf{B} = 3 \mu\text{T}$. Les barres d'erreur correspondent à un intervalle de confiance de 95 %.

(concentration de 32 ppm en Er^{3+}) a une cohérence optique en champ nul de $3.7 \mu\text{s}$ et $3.3 \mu\text{s}$ pour les sites 1 et 2 [207]. Les valeurs de T_2^o mesurées ici sont comparables aux temps de cohérence optiques que l'on mesure dans des ions non Kramers tels que Eu^{3+} ou Pr^{3+} [31]. Cela montre l'efficacité du ZEFOZ à réduire fortement la sensibilité face aux perturbations magnétiques.

Afin de comprendre les variations de T_2^s et T_2^o en fonction du champ magnétique, les gradients Zeeman au premier ordre \mathbf{S}_1 et au second ordre \mathbf{S}_2 sont calculés d'après l'Hamiltonien du système pour les champs magnétiques utilisés. Ces gradients sont différents pour la transition optique et celle de spin. On trouve que les données expérimentales suivent très correctement la courbe calculée $1/\pi\Gamma_\phi$ avec $\Gamma_\phi = \mathbf{S}_1 \cdot \Delta\mathbf{B} + \Delta\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_2 \cdot \Delta\mathbf{B}$ et $|\Delta\mathbf{B}| \approx 3 \mu\text{T}$. Cette valeur de $|\Delta\mathbf{B}|$ est cohérente avec les valeurs estimées dans d'autres études du bruit magnétique créé par les relaxations des spins nucléaires des ions Y^{3+} [42, 41]. Aux bas champs magnétiques, les points expérimentaux s'éloignent de la courbe calculée. En effet, alors que cette courbe continue d'augmenter lorsque $|\mathbf{B}|$ diminue, les valeurs expérimentales de T_2^s et T_2^o semblent atteindre un plateau. Différentes raisons pourraient expliquer cette limitation, nous en parlerons dans la section suivante.

Une seconde zone correspondant à des champs magnétiques très faibles montre également une exaltation de la cohérence due au fait que localement, le coefficient Zeeman au premier ordre peut prendre des valeurs très faibles. Des temps de cohérence de spin

de l'ordre de 4 ms et des temps de cohérence optiques de l'ordre de 200 μ s ont pu être mesurés pour des orientations très particulières de champ magnétique. Plus de détails sont disponibles dans la publication associée [205].

V.4.3 Discussion

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les variations des temps de cohérence mesurés pour des champs magnétiques modérés peuvent s'expliquer en calculant les gradients Zeeman au premier et au second ordre des transitions ainsi qu'un bruit magnétique $|\Delta\mathbf{B}| \approx 3 \mu\text{T}$. Cependant, aux bas champs magnétiques, les temps de cohérence semblent atteindre une limite bien en dessous des valeurs calculées. Plusieurs explications pourraient donner la raison de cette limitation :

- La première serait la présence d'un champ magnétique permanent de l'ordre de 15 μT dans le cryostat, éloignant légèrement les conditions expérimentales du point ZEFOZ. On remarque également qu'aux très bas champs magnétiques, certaines mesures ne montrent pas tout à fait les mêmes valeurs pour des champs magnétiques de même intensité. Cela pourrait être dû au fait que les mesures aient été réalisées à des jours différents, changeant la valeur du champ magnétique résiduel, et donc du temps de cohérence.
- Il est également possible que le champ magnétique soit inhomogène dans l'échantillon, créant ainsi une distribution en orientation et en intensité, et donc une distribution de temps de cohérence.
- Il est possible que des vibrations dans le cryostat puissent limiter les temps de cohérence mesurés. En effet, le cryostat utilisé est équipé d'un cryo-réfrigérateur pulsé. Des ondes de pression peuvent alors circuler à travers l'échantillon pendant la mesure et ajouter du déphasage.
- Une autre explication pourrait être l'interaction superhyperfine avec les ions $^{89}\text{Y}^{3+}$ qui possèdent un spin nucléaire $I = 1/2$, qui modifierait légèrement les fonctions d'onde et donc les gradients Zeeman. La signature du couplage superhyperfine avec Y^{3+} est présente dans certains déclins d'échos de spins dans lesquels on voit une modulation du signal d'écho.
- Enfin, un effet de T_1 pourrait limiter T_2^s et T_2^o aux bas champs magnétiques, par exemple des relaxations croisées rapides entre ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$.

Ces mesures de temps de cohérence ne permettent pas de conclure sur l'effet limitant. Afin de vérifier l'hypothèse du champ magnétique rémanent dans le cryostat, on pourrait installer l'échantillon dans une enceinte faite en mu-métal², l'isolant complètement de tout champ magnétique extérieur.

Ce type de ZEFOZ à zéro champ magnétique peut se trouver dans d'autres systèmes ayant un spin électronique $S = 1/2$, un spin nucléaire I demi-entier et un tenseur hyperfin totalement anisotrope. Pour les spins nucléaires $I > 1/2$, il faut cependant considérer

2. Matériau qui présente une très haute perméabilité magnétique, ce qui lui permet d'attirer les lignes de champs magnétiques.

l'effet du tenseur quadrupolaire \mathbf{Q} dont les axes propres ne sont pas forcément confondus avec ceux de \mathbf{A} . Des temps de cohérence de l'ordre de la milliseconde ont été récemment mesurés à très bas champ magnétique dans $^{167}\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [74], profitant de très faibles gradients Zeeman au premier ordre. D'autres systèmes montrent ce type de transitions d'horloge à zéro champ magnétique, comme par exemple les centres NV dans le diamant lorsque des contraintes sont appliquées dans des directions particulières [208].

V.5 Contrôle de la cohérence optique par polarisation des spins hors équilibre

Dans cette partie, deux positions fréquentielles du laser seront particulièrement utilisées. Elles correspondent au laser placé au centre des quatre transitions $(1g-4e)$, $(1g-3e)$, $(2g-4e)$ et $(2g-3e)$. Nous appellerons cette position $(1g2g-3e4e)$. L'autre position fréquentielle est sur la transition $(3g-2e)$ et $(1g-1e)$. Nous appellerons cette position $(1g3g-1e2e)$.

V.5.1 Introduction

En effectuant un pompage optique dans la largeur inhomogène optique, il est possible de créer une zone de transparence. C'est ce qu'on appelle le creusement de trou spectral (voir II.1.6). Si la largeur homogène est bien plus étroite que la largeur spectrale du laser ($\Gamma_h \ll \Gamma_{\text{laser}}$), la zone de transparence créée dans le profil inhomogène de la transition optique correspond à la largeur spectrale du laser. Les différentes classes d'ions sélectionnées par le laser vont se vider du niveau de spin fondamental résonant avec le laser pour peupler les autres niveaux de spin du fondamental qui sont non résonants. Pour les transitions optiques reliant ces autres niveaux de spin à l'état excité, il va donc y avoir des régions pour lesquelles l'absorption est plus grande qu'à l'équilibre thermique, ce sont des anti-trous. Un schéma explicatif est présenté sur la figure V.7 A). Les processus de relaxation de spin ainsi que les taux de branchement optique peuvent limiter le taux de polarisation maximal que l'on peut atteindre. Lorsque le pompage optique s'arrête, le système va progressivement revenir à l'équilibre thermique via les relaxations des spins. Ces relaxations peuvent correspondre à des relaxations spin-réseau ou bien des relaxations croisées (flip-flops).

Un phénomène surprenant apparaît lorsque l'on effectue un pompage optique dans $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à champ nul pendant un temps bien supérieur au temps nécessaire pour creuser un trou spectral (c'est à dire $\gg 10$ ms dans nos conditions expérimentales). Non seulement les ions résonants avec le laser, mais également l'ensemble de la population présente initialement dans le niveau de spin vont se polariser. C'est à dire que des ions non résonants avec le laser vont agir comme s'ils subissaient eux aussi un pompage optique. Ainsi, lorsque qu'un pulse laser est envoyé dans le massif d'absorption, en plus d'un trou spectral fin, le massif d'absorption se modifie entièrement, et cela selon une dynamique bien plus lente que celle du trou spectral fin. Nous appellerons ce phénomène le *pompage global*. Un schéma explicatif est présenté sur la figure V.7 B).

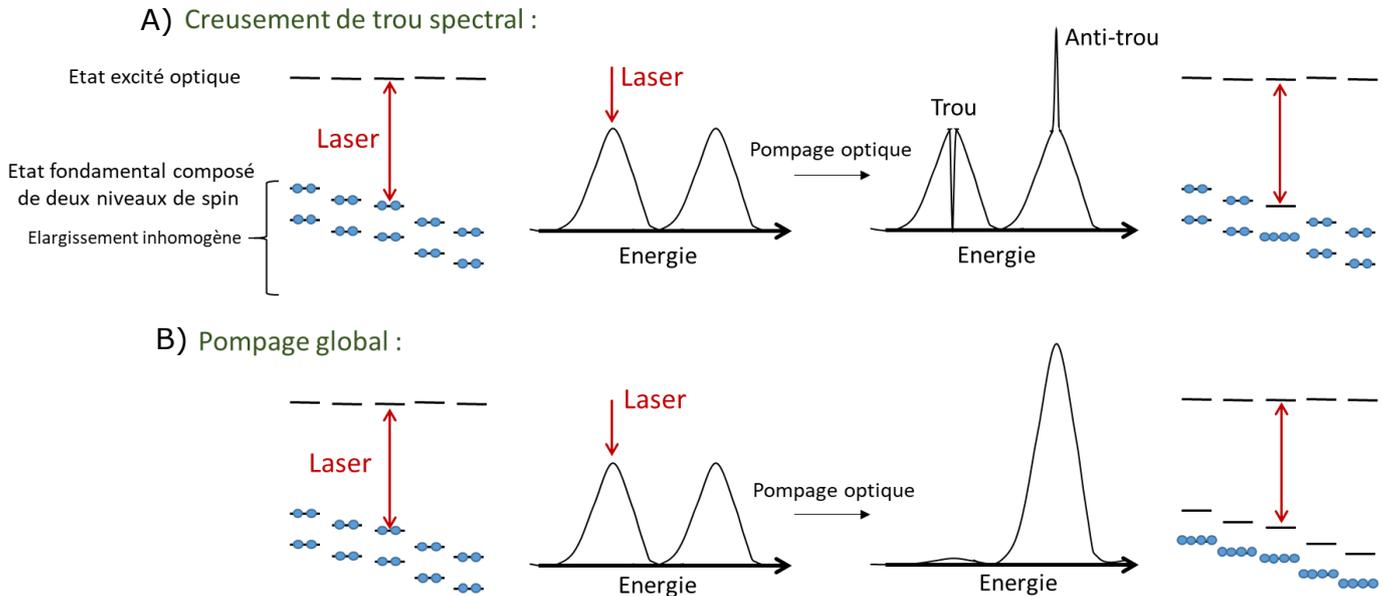


Fig. V.7 Schéma de l'effet de creusement de trou spectral A) et du pompage global B) pour un système composé de deux niveaux de spin dans l'état fondamental et d'un niveau excité optique. Les transitions optiques sont élargies de manière inhomogène. Chaque schéma d'énergie correspond au spectre d'absorption optique placé à côté.

Un phénomène très semblable à celui-ci a déjà été observé dans le rubis dans les années 1980 [209, 210]. Cet effet est relié à une diffusion macroscopique de la polarisation des spins lorsque les relaxations spin-réseau sont très lentes comparées aux relaxations spin-spin. La diffusion de spin est un processus bien connu [211, 212] et largement utilisé dans divers applications telles que la RMN avec la polarisation nucléaire dynamique (DNP) [213]. En spintronique, on étudie également les longueurs ou bien les temps de diffusion des spins dans le matériau ou les liquides [214]. Avec l'essor de ces techniques, l'étude des taux de relaxation croisées entre les spins à l'origine de ces phénomènes de diffusion s'est considérablement développé. C'est pourquoi un grand nombre d'études récentes porte sur la détermination expérimentale du taux de flip-flop dans les matériaux [215, 216].

Dans le contexte de l'étude de cristaux dopés terres rares pour l'information quantique, l'étude des taux de flip-flops est également importante, car ces flip-flops limitent à la fois les temps de cohérence, mais également le temps de vie des structures fines telles que les trous spectraux ou bien les peignes AFC. Dans cette section, nous allons étudier le phénomène de pompage global dans $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. Nous verrons qu'il est possible de l'utiliser de façon à contrôler le taux de flip-flops entre $^{171}\text{Yb}^{3+}$.

V.5.2 Description du phénomène

Ce paragraphe décrit de façon qualitative le phénomène de pompage global observé dans $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à champ magnétique nul.

Pour les expériences présentées ci-dessous, la largeur spectrale du laser est de 1 MHz et son jitter est estimé à quelques MHz. Il est donc très peu probable que le laser seul puisse effectuer un pompage large de quelques GHz. La figure V.8 A) montre un spectre d'absorption haute résolution de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à l'équilibre thermique à 2 K dans le site 2. L'histogramme de population correspondant est de $\mathbf{K} = (k_1, k_2, k_3, k_4) = (1, 1, 1, 1)$ où k_i est le coefficient de population normalisé par rapport à l'équilibre thermique. Les spectres d'absorption présentés sur la figure V.8 B) et C) sont réalisés 10 ms après avoir envoyé un pulse laser de 30 secondes en résonance avec une des transitions optiques. Dans la figure B), le laser est placé au centre de la raie correspondant à la transition $(4g - 1e)$ à une fréquence de 306262.9 GHz. On remarque que l'ensemble du massif d'absorption est complètement différent de celui à l'équilibre. Connaissant les taux de branchement optiques (voir V.3), il est possible de modéliser une répartition de la population hors équilibre de façon à l'ajuster au massif mesuré. On peut voir sur l'histogramme ainsi déterminé que le niveau $|4_g\rangle$ est presque entièrement vidé de sa population. On a $\mathbf{K} = (1.62, 1.28, 1.06, 0.04)$. La population s'est répartie dans $|1_g\rangle$ et $|2_g\rangle$ principalement. L'absorption des transitions $(1g - 4e)$ et $(2g - 3e)$ passe de 1.2 cm^{-1} à 1.7 cm^{-1} et 1.95 cm^{-1} respectivement. Dans la figure C), le laser est placé approximativement entre les transitions de forte absorption $(1g - 4e)$ et $(2g - 3e)$, à une fréquence de 306271.0 GHz. L'histogramme des populations ajusté vaut $\mathbf{K} = (0.31, 0.12, 1.92, 1.65)$. La population dans les niveaux $|1_g\rangle$ et $|2_g\rangle$ est fortement réduite, au profit de la population dans $|3_g\rangle$ et $|4_g\rangle$. On peut ainsi positionner le laser à chaque endroit du massif d'absorption et voir la population des niveaux résonants avec le laser diminuer fortement. En utilisant deux faisceaux lasers à des fréquences différentes, il est possible de réduire fortement la population dans trois niveaux, mais il n'a pas été possible de les vider totalement (voir figure V.9). D'après le spectre d'absorption, environ 80% de la population est stockée dans le niveau $|1_g\rangle$.

Malgré le phénomène de pompage global, il est possible de creuser des trous fins dans la largeur inhomogène. Cela est possible notamment parce que la dynamique du pompage global est bien plus lente que celle du creusement de trou spectral, ce que nous allons voir par la suite. Un exemple de creusement de trou spectral fin est montré dans la figure V.9. Ce trou fin est creusé après avoir envoyé deux couleurs lasers de pompage global. Pour creuser le trou fin, un pulse court (10 ms) et peu intense est envoyé. Bénéficiant du fait que la majorité de la population est stockée dans $|1_g\rangle$, il est possible de voir la présence de trous et anti-trous profonds de plus de 1 cm^{-1} .

Une fois que ce changement global de population est effectué, le système va relaxer vers l'équilibre thermique correspondant à $\mathbf{K} = (1, 1, 1, 1)$ selon une dynamique lente qui varie en fonction de la température. Ces temps de relaxation mesurés à différentes températures sont montrés sur la figure V.10. Ils atteignent 1.2 min à 1.7 K. Seuls les processus de relaxation spin-phonons peuvent participer à cette relaxation de la population entre les niveaux hyperfins. En effet, les processus flip-flops ne provoquent que des échanges de population, mais ne participent pas à leur relaxation. À l'inverse, les structures fines dans la largeur inhomogènes telles que des trous spectraux vont, elles, subir une relaxation à la fois des processus spin-phonons mais également des processus de flip-flops. En

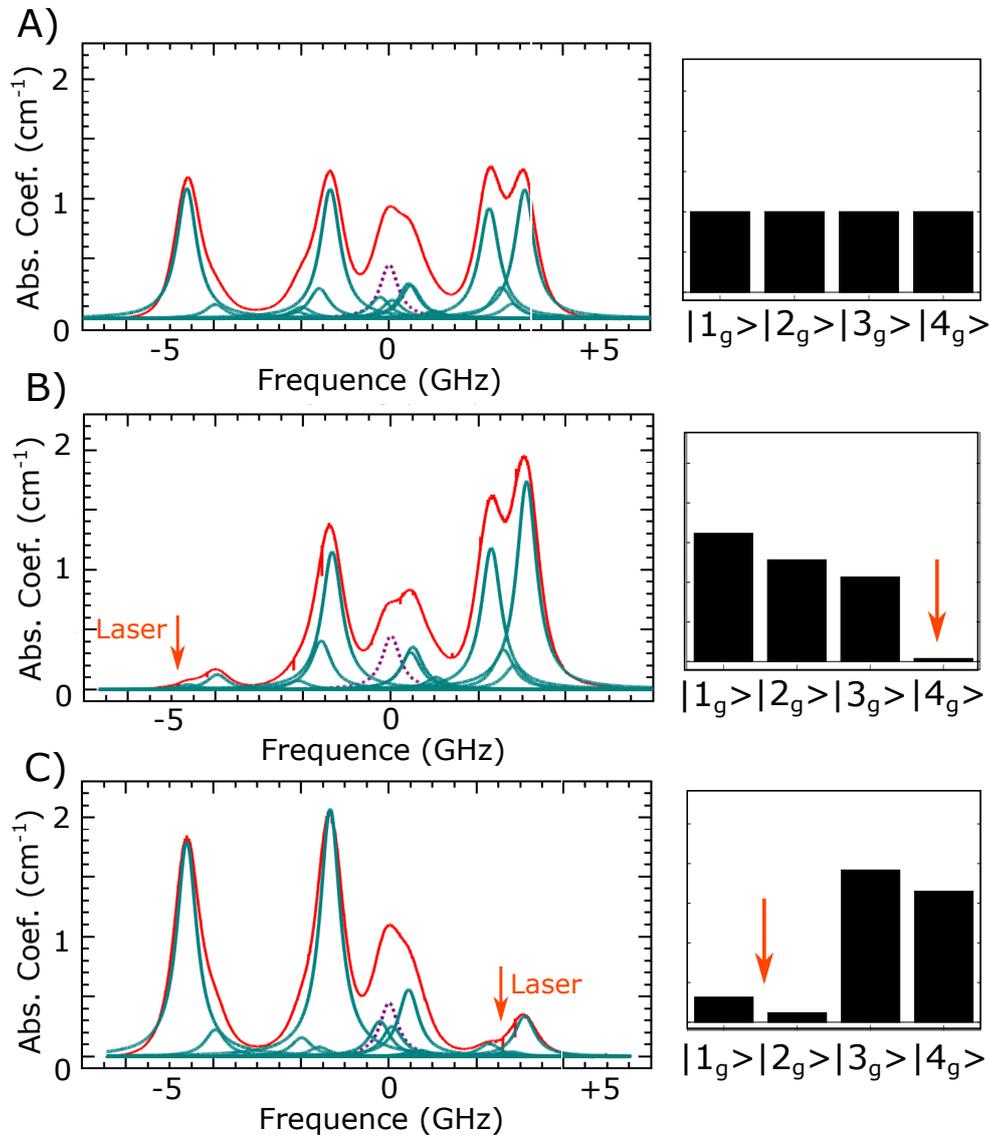


Fig. V.8 Gauche : Spectres d'absorption haute résolution à 2 K des transitions ${}^2F_{7/2}(0) \leftrightarrow {}^2F_{5/2}(0)$ de ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 dans le site 2 sans A) ou avec B) & C) une excitation laser de 7 mW pendant 30 s à la fréquence indiquée par la flèche orange. Le spectre est acquis 10 ms après la fin du pulse d'excitation afin de voir les trous spectraux résiduels. Ligne rouge : spectre mesuré ; Lignes vertes : différentes transitions calculées en fonction de la répartition de la population ; ligne mauve pointillée : contribution résiduelle des isotopes de Yb^{3+} $I=0$. Droite : Histogrammes correspondants à la répartition de la population correspondant aux spectres placés à leur gauche. Ces histogrammes sont déterminés grâce à un ajustement au profil d'absorption.

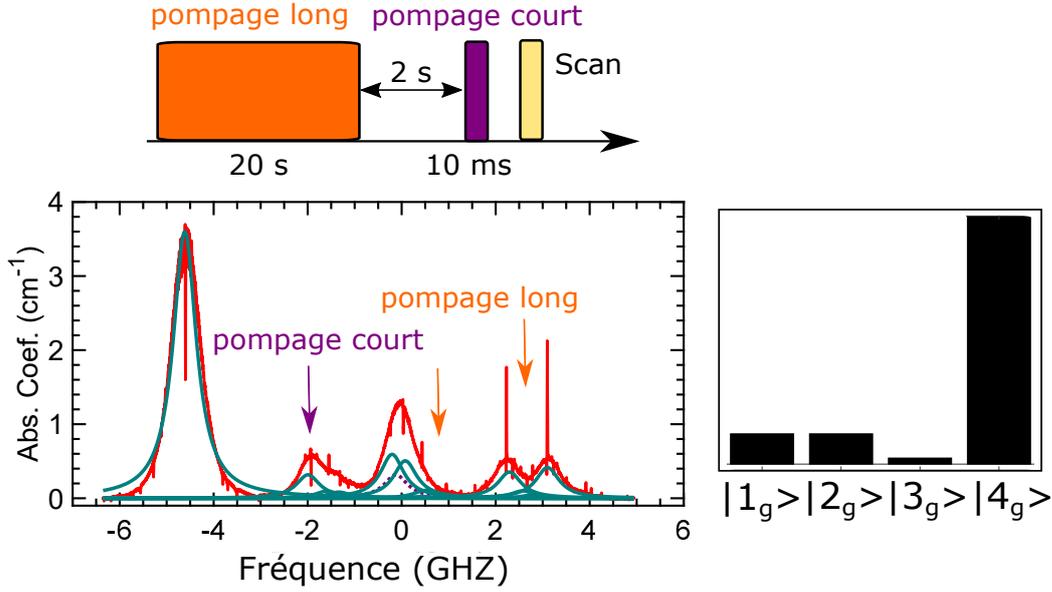


Fig. V.9 Mesure du spectre d'absorption après un pompage optique de 20 s à deux couleurs (306271.0 GHz et 306269.6 GHz, flèches oranges) suivi après 2 s d'un pompage court à 306266.5 GHz et peu intense (0.7 mW) d'une durée de 10 ms. Le spectre est acquis 10 ms après le pulse de pompage court. En rouge, le spectre d'absorption haute résolution de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dans le site 2 centré à une fréquence de 306268.3 GHz. La polarisation de la lumière est selon l'axe D_2 . En vert, les différentes transitions optiques centrées aux positions calculées d'après le schéma de niveau. Droite : Histogramme correspondant à la répartition de la population ajusté au spectre.

effet, dans notre modèle, nous considérons qu'il n'y a pas de corrélation entre la position d'un ion dans la largeur inhomogène optique et la largeur inhomogène de spin (voir le schéma figure V.11) [76]. C'est à dire que si un trou spectral est creusé dans la transition optique, aucun trou ne va apparaître dans la transition de spin. Les ions résonants avec le laser dans la transition optique auront une distribution de fréquence de spin similaire à la largeur inhomogène de spin du système. Une conséquence à cela est qu'il y a des ions ayant la même fréquence de transition à la fois dans le groupe des ions résonants et dans le groupe des ions non résonants avec le laser. Ces ions peuvent effectuer des relaxations croisées, ce qui va effacer le trou spectral.

Pour la relaxation de la population globale, le temps de relaxation spin-phonon R peut être modélisé en considérant le processus direct ainsi que des processus à deux phonons de cette façon :

$$R = \alpha_D \coth\left(\frac{h\nu_{eff}}{2k_B T}\right) + \alpha_R \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{q^8 e^{-\frac{\theta_D}{T} \sin q} dq}{(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T} \sin q})^2 (\theta_E^2 - \theta_D^2 \sin^2 q)^2}$$

Dans cette équation, les mêmes paramètres $\theta_D = 100$ K et $\theta_E = 337$ K que dans le chapitre IV sont utilisés (voir IV.1). Ces paramètres sont intrinsèques à $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$

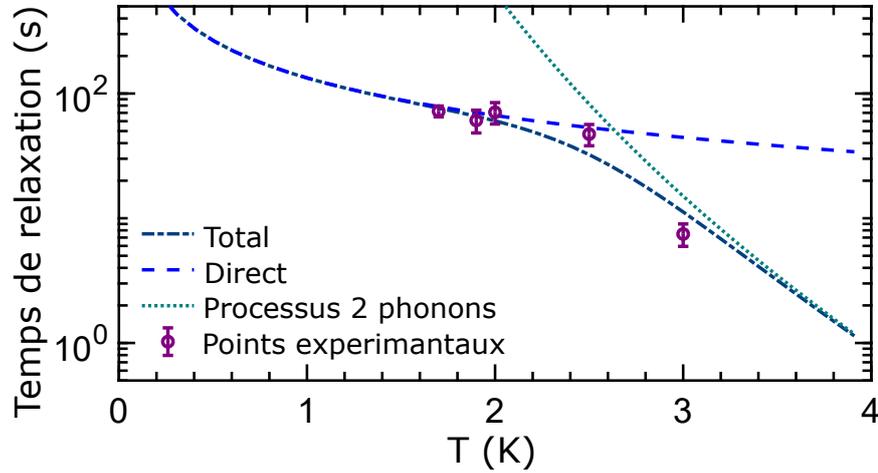


Fig. V.10 Temps de relaxation de la population dans le niveau $|4_g\rangle$ après 20 s de pompage dans la transition $(4g - 1e)$ pour différentes températures. Cette relaxation est déterminée en mesurant le maximum d'absorption de la raie $(4g - 1e)$ en fonction du délai après le pulse de pompage.

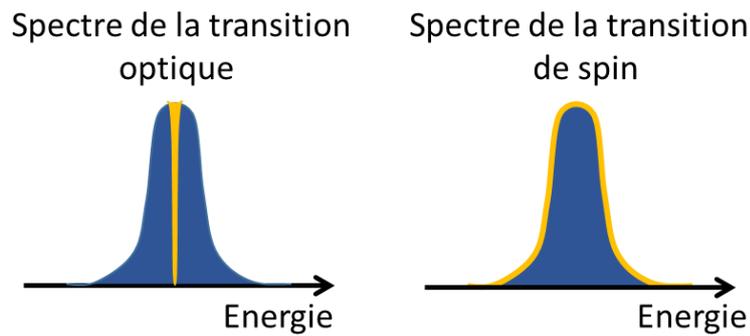


Fig. V.11 Il n'y a pas de corrélation entre la position d'un ion dans la largeur inhomogène optique et la largeur inhomogène de spin. La région jaune correspond à la région résonante avec le laser.

dans le site 2. De plus, comme il y a quatre niveaux hyperfins, on s'attend à ce qu'il y ait plusieurs processus directs reliant chacun de ces niveaux [127]. C'est pourquoi une fréquence effective de $\nu_{eff} = 1$ GHz est fixée correspondant à la valeur moyenne des écarts en énergie des différents niveaux hyperfins à champ nul. Les coefficients ainsi déterminés sont $\alpha_D = 1.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $\alpha_R = 0.9 \times 10^{18} \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^4$. La valeur de α_R est très proche de celle déterminée dans le chapitre IV.

La dynamique du pompage a également été étudiée. La durée nécessaire à vider le niveau résonant avec le laser dépend fortement de la position de ce dernier dans la largeur inhomogène. La figure V.12 A) montre le profil de la transition ($4g - 1e$) pour différents temps de pompage entre 0 et 50 s. La position du laser est visible par la présence du trou fin spectral résiduel. Celle-ci est légèrement décentrée par rapport à la raie. L'absorption maximale est mesurée pour les différents temps de pompage et les valeurs sont reportées sur la figure V.12 B). L'expérience est répétée pour différentes positions en fréquence du laser par rapport à la raie optique. Ces positions, numérotées de 1 à 8, sont visibles dans l'encart de la figure V.12 B). Il est possible de voir que la dynamique du pompage global s'accélère très fortement lorsque la position du laser s'approche du centre de la raie inhomogène. Les temps caractéristiques de pompage ainsi déterminés varient entre 3 s en position 1 et 94 s en position 8 (voir figure V.12 C)). Le temps caractéristique de pompage n'est pas le seul paramètre qui évolue. En ralentissant, le processus de pompage devient également moins efficace, et le pourcentage maximal de population pompée diminue lorsque le laser est excentré par rapport au centre de la raie. Il est proche de 100% pour un pompage en position 1 et diminue jusqu'à 25% à 1 GHz du centre (position 8).

V.5.3 Explication du phénomène

Le système que nous allons considérer est constitué de deux groupes d'ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 2. Le premier groupe (ions A) représente la classe d'ion résonante avec le laser. Le second groupe (ions B) représente le reste des ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ qui sont non résonants avec le laser. À l'équilibre thermique, aux températures de travail (≈ 2 K) et à champ magnétique nul, les $^{171}\text{Yb}^{3+}$ du groupe A sont répartis uniformément dans les quatre niveaux hyperfins de $^2F_{7/2}(0)$: $|1A_g\rangle$, $|2A_g\rangle$, $|3A_g\rangle$ et $|4A_g\rangle$. De même, les $^{171}\text{Yb}^{3+}$ du groupe B sont répartis équitablement dans : $|1B_g\rangle$, $|2B_g\rangle$, $|3B_g\rangle$ et $|4B_g\rangle$ (voir figure V.13). Nous prendrons comme hypothèse que tous les spins des ions A et B peuvent effectuer des flip-flops entre eux (flip-flops $A - B$). Les flip-flops $A-A$ et $B-B$ sont également possibles, mais ces processus ne vont pas contribuer au phénomène de pompage global. Pour l'instant, nous ne considérerons pas les effets de distance, c'est à dire que chaque ion A peut effectuer une relaxation croisée avec chaque ion B et inversement. On suppose également, comme expliqué précédemment, qu'il n'a pas de corrélation entre la position dans la largeur inhomogène optique et la largeur inhomogène de spin [76]. Le taux de flip-flop entre un ion A dans $|iA_g\rangle$ et un ion B dans $|jB_g\rangle$ vaut W_{ij} . On a donc $W_{ij} = W_{ji}$ et $W_{ii} = 0$. Dans notre système, on considère que $W_{ij} \gg R_{SLR}$, où R_{SLR} représente le taux de relaxation spin-réseau. Cette hypothèse est raisonnable sachant que $R_{SLR} = 1.4 \times 10^{-2} \text{ Hz}$ (voir V.10) et $W_{ij} > 1 \text{ Hz}$. Cette hypothèse est correcte car la durée de vie d'un trou spectral à zéro champ magnétique est inférieure à 100 ms (voir

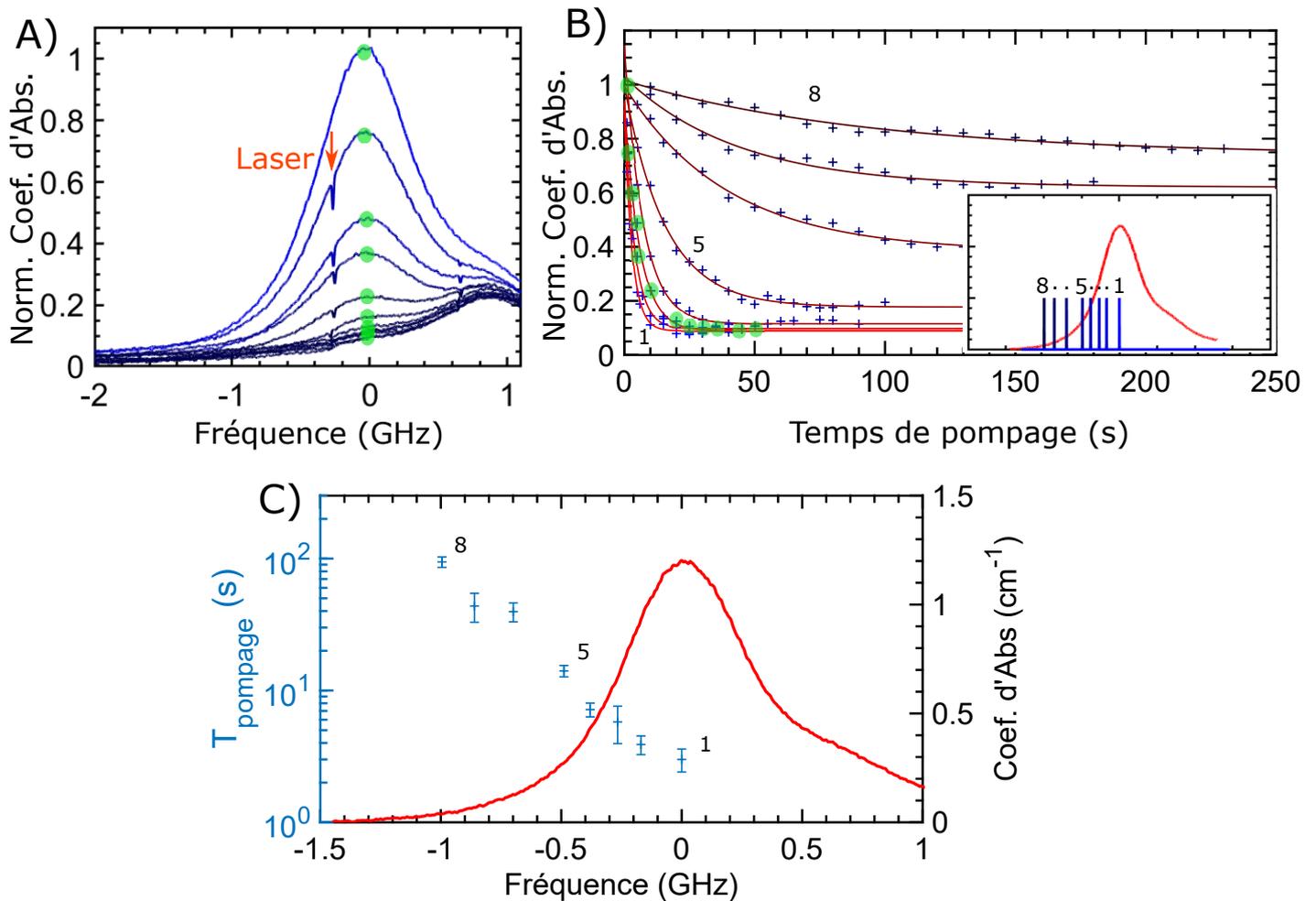


Fig. V.12 A) Profil d'absorption de la transition ($4g-1e$) pour différents temps de pompage (de 0 à 50 s). La position du laser est symbolisée par la flèche orange. Le spectre est mesuré 10 ms après le pulse de pompage global de façon à voir le trou spectral résiduel. La valeur d'absorption maximale est symbolisée par un point vert pour chaque courbe. Ces valeurs sont reportées sur la figure B), en fonction du temps de pompage. La dynamique du pompage pour d'autres positions du laser est également mesurée. Les positions 1 à 8 du laser sont de plus en plus excentrées par rapport au centre de la raie. Ces positions sont visibles dans l'encart. Toutes les mesures sont faites à 2 K pour une polarisation du laser selon l'axe D_2 . C) Temps caractéristique du pompage global T_{pompage} en fonction de la position du laser par rapport au centre de la raie ($4g-1e$).

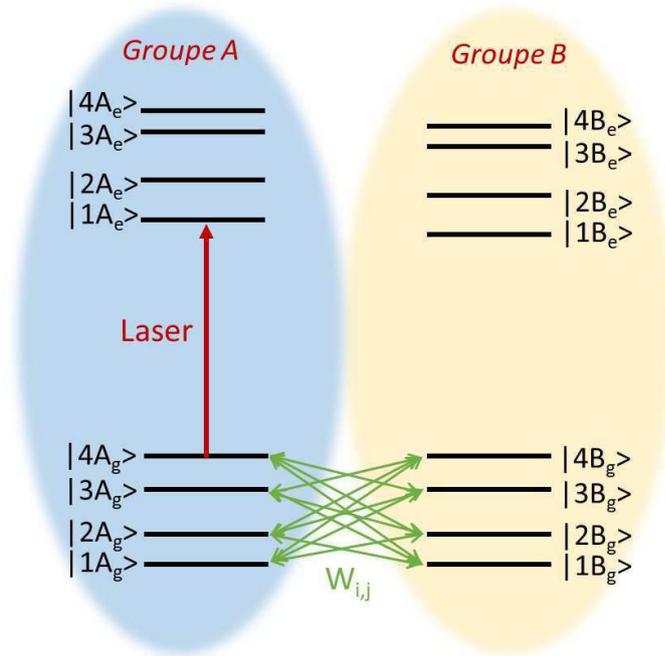


Fig. V.13 Schéma représentant le système : les ions A sont résonants avec le laser. Les ions B ne le sont pas. Les processus d'échange aux taux W_{ij} peuvent s'effectuer entre les groupes A et B . La flèche rouge symbolise le laser, résonant avec la transition $|4A_g\rangle \leftrightarrow |1A_e\rangle$. Les flip-flops A - A et B - B sont également possibles, mais ces processus ne vont pas contribuer au phénomène de pompage global, ils ne sont donc pas représentés sur le schéma.

paragraphe V.20), et cette relaxation se fait par des processus spin-spin car les processus spin-phonons sont bien plus lents. Le laser est résonant avec la transition $(4g - 1e)$. Les taux de branchement optiques de relaxation depuis le niveau $|1A_e\rangle$ sont symbolisés par $\gamma_{1e,1g}$, $\gamma_{1e,2g}$, $\gamma_{1e,3g}$ et $\gamma_{1e,4g}$ ³.

Dans la suite de cette section, nous allons considérer que le pompage optique est bien plus rapide que les processus de flip-flops, qui eux mêmes sont plus rapides que les processus SLR. Nous allons donc analyser la distribution de la population à des régimes correspondants à des échelles de temps différents:

- le régime du pompage optique ($t \ll 1/W_{ij}$)
- le régime des flip-flops ($1/W_{ij} \ll t \ll 1/R_{SLR}$)
- le régime SLR (équilibre thermique) ($1/R_{SLR} \ll t$)

a) Pulse d'excitation court

Considérons le système initialement à l'équilibre thermique. Les populations sont équitablement réparties dans les niveaux hyperfins du fondamental :

3. On a $\sum_i \gamma_{1e,ig} = 1$.

$$\begin{cases} A_{1g,0} = A_{2g,0} = A_{3g,0} = A_{4g,0} = \frac{A_{tot}}{4} \\ B_{1g,0} = B_{2g,0} = B_{3g,0} = B_{4g,0} = \frac{B_{tot}}{4} \end{cases}$$

À l'instant $t = 0$ le système est soumis à un pulse laser intense résonant avec la transition $(4g - 1e)$ d'une durée plus courte que la temps de vie radiatif $T_1 = 1$ ms. La transition $(4g - 1e)$ correspond à la seule raie optique isolée des autres dans le massif d'absorption (voir V.5). Une seule classe d'ion est donc résonante avec le laser. On suppose que toute la population résonante $A_{4g,0}$ est transférée dans l'état excité $|1A_e\rangle$. Si on attend quelques millisecondes que l'état excité se relaxe et l'on suppose qu'aucun processus de flip-flop ne s'est encore produit, la répartition de la population devient :

$$\begin{cases} A_{1g} = (1 + \gamma_{1e,1g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{2g} = (1 + \gamma_{1e,2g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{3g} = (1 + \gamma_{1e,3g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{4g} = \gamma_{1e,4g} \frac{A_{tot}}{4} \\ B_{1g} = B_{2g} = B_{3g} = B_{4g} = \frac{B_{tot}}{4} \end{cases}$$

Cette répartition est fonction des taux de branchements optiques du niveau émetteur $|1e\rangle$. La population A_{4g} est partiellement vidée alors que B_{1g} n'a pas changé. C'est ce qui va donner un trou spectral. Les populations A_{1g} , A_{2g} et A_{3g} sont plus grandes qu'à l'équilibre thermique, et correspondent aux anti-trous.

Puis, sur une échelle de temps plus grande, les processus de flip-flop vont ré-équilibrer les populations selon le système d'équations :

$$\begin{cases} \frac{dA_{ig}}{dt} = \sum_{j \neq i} \frac{W_{ij}}{B_{tot}} (A_{jg} B_{ig} - A_{ig} B_{jg}) \\ \frac{dB_{ig}}{dt} = \sum_{j \neq i} \frac{W_{ij}}{A_{tot}} (B_{jg} A_{ig} - B_{ig} A_{jg}) \end{cases}$$

Nous appellerons le *régime des flip-flops* le régime correspondant à l'équilibre établi par les processus de relaxation croisées. Pour l'instant, aucune relaxation spin-réseau n'a eu lieu. Il est possible de montrer que le régime des flip-flops correspond à une répartition de la population telle que :

$$\begin{cases} A_{1g} = (1 + \beta_{A,1g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{2g} = (1 + \beta_{A,2g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{3g} = (1 + \beta_{A,3g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{4g} = \beta_{A,4g} \frac{A_{tot}}{4} \\ B_{1g} = (1 + \beta_{B,1g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{2g} = (1 + \beta_{B,2g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{3g} = (1 + \beta_{B,3g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{4g} = \beta_{B,4g} \frac{B_{tot}}{4} \end{cases}$$

$$\text{avec } \beta_{A,ig} = \frac{1 + \gamma_{1e,ig} \frac{B_{tot}}{A_{tot}}}{1 + \frac{B_{tot}}{A_{tot}}} \text{ et } \beta_{B,ig} = \frac{1 + \gamma_{1e,ig} \frac{A_{tot}}{B_{tot}}}{1 + \frac{A_{tot}}{B_{tot}}}.$$

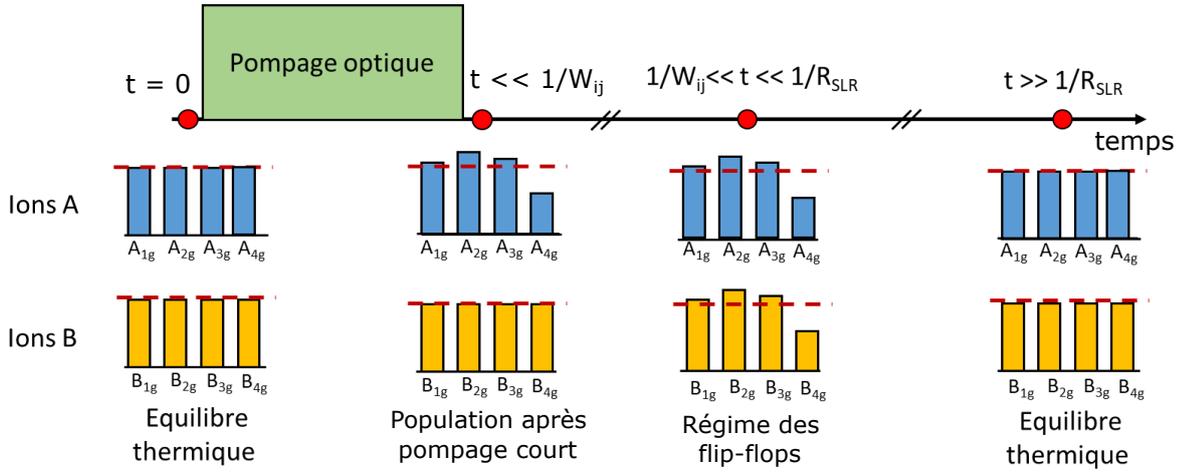


Fig. V.14 Schéma explicatif de l'évolution de la répartition de la population des ions A et B au cours d'une séquence de pompage court. Le laser est allumé en $t = 0$, et est éteint après une durée $t \ll 1/W_{ij}$. La répartition de la population des ions A a changé mais pas celle des ions B. Lorsque le régime des flip-flops est atteint, la répartition de la population des ions B a changé. À un temps $t \gg 1/R_{SLR}$ le système est revenu à l'équilibre thermique.

Sur une échelle de temps encore plus grande, les processus SLR vont faire varier le système jusqu'à l'équilibre thermique au bout de quelques dizaines de secondes.

Le détail des calculs est présenté en annexe D.3.1 et un schéma de l'évolution de la répartition des populations est montré figure V.14. Comme les taux de branchements optiques $\gamma_{1e,ig}$ sont tous inférieurs à 1, on a donc $\beta_{A,ig} < 1$ et $\beta_{B,ig} < 1$. Lorsque le régime des flip-flops est atteint, on voit donc que les populations des ions dans le groupe B ont été changées sans que ces ions n'aient été affectés par un quelconque pompage optique. On voit notamment que la population B dans le niveau $|4B_g\rangle$ est plus petite qu'à l'équilibre thermique ($B_{4g,eq} < \frac{B_{tot}}{4}$).

b) Pulse d'excitation long

Considérons maintenant que le pulse d'excitation est bien plus long que le temps de vie radiatif. La population dans le niveau $|4A_g\rangle$ va se vider rapidement par rapport à la durée totale du pompage. En effet, chaque ion A qui va relaxer depuis $|1A_e\rangle$ vers $|4A_g\rangle$ va immédiatement être re-pompé. Au bout d'un grand nombre de cycles, $|4A_g\rangle$ va tendre vers 0. Les populations A vont donc se répartir de la façon suivante :

$$\begin{cases} A_{1g} = (1 + \Gamma_{1g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{2g} = (1 + \Gamma_{2g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{3g} = (1 + \Gamma_{3g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{4g} = 0 \end{cases}$$

avec :

$$\Gamma_{ig} = \frac{\gamma_{1e,ig}}{\gamma_{1e,1g} + \gamma_{1e,2g} + \gamma_{1e,3g}}$$

Ce coefficient représente le taux de branchement normalisé en omettant les relaxations de $|A1_e\rangle$ vers $|A4_g\rangle$.

En effectuant des relaxations croisées avec les ions A , la population des ions B va s'équilibrer de cette façon (voir en annexe D.3.2):

(V.1)

$$\begin{cases} B_{1g} = (1 + \Gamma_{1g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{2g} = (1 + \Gamma_{2g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{3g} = (1 + \Gamma_{3g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{4g} = 0 \end{cases}$$

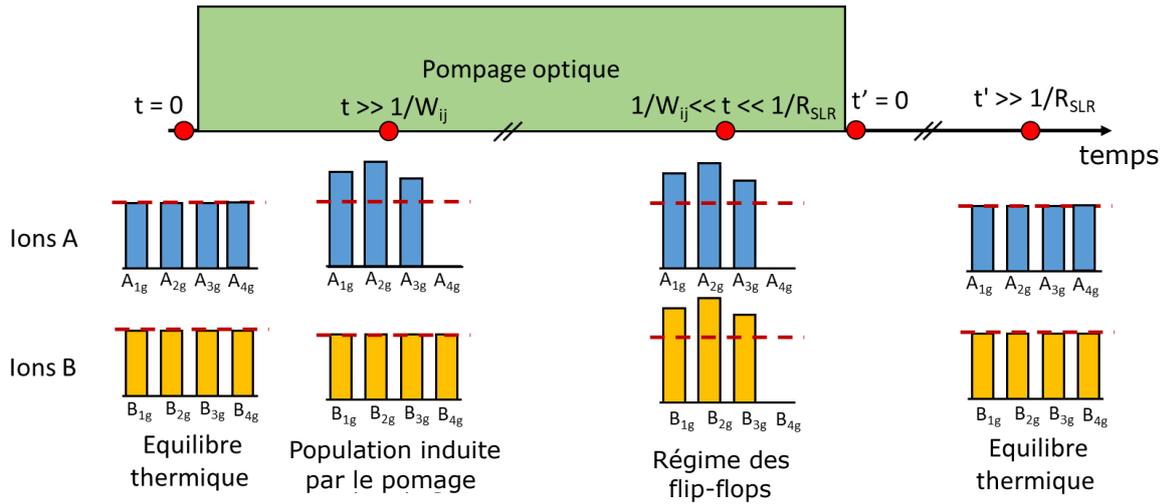


Fig. V.15 Schéma explicatif de l'évolution de la répartition de la population des ions A et B au cours d'une séquence avec un pulse de pompage long. Le laser est allumé en $t = 0$. Après un certain temps, la répartition de la population des ions A a changé mais pas celle des ions B . Lorsque le régime des flip-flops est atteint, la répartition de la population des ions B a changé. Le laser est éteint en $t' = 0$. À un temps $t' \gg 1/R_{SLR}$ le système est revenu à l'équilibre thermique.

Un schéma de l'évolution de la répartition des populations est montré figure V.15. Lorsque le régime des flip-flops est atteint, on voit que la population dans le niveau $|4B_g\rangle$ est nulle, alors que la population dans $|1B_g\rangle$, $|2B_g\rangle$ et $|3B_g\rangle$ est plus grande qu'à l'équilibre thermique. C'est donc l'effet des relaxations croisées qui réajustent l'équilibre de la population des ions B en fonction de la répartition de la population des ions A induite par le pompage optique.

Lorsqu'on arrête le pompage optique, le système va relaxer lentement vers l'équilibre thermique où $B_{ig} = \frac{B_{tot}}{4}$. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement.

c) Simulation numérique

Les détails concernant cette simulation numérique sont présentés en annexe D.4.

Le but de cette simulation est de regarder l'évolution des populations B par le phénomène de pompage global au cours d'un pompage optique. Pour cette simulation, le système considéré est le même que dans les deux paragraphes précédents. C'est à dire qu'on a 4 niveaux hyperfins et deux groupes d'ions A et B . Les ions A sont résonants avec le laser et les ions B ne le sont pas. Dans cette simulation, il est possible de faire varier certains paramètres afin de comprendre leurs effets respectifs sur le pompage global. Le pompage optique est effectué dans la transition $(4g - 1e)$ (la seule raie optique isolée des autres dans le massif d'absorption de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dans le site 2 à champ magnétique nul). Le système d'équations différentielles régissant le système prend en compte l'excitation optique, la relaxation optique, les processus spin-spin ainsi que les processus SLR. Le programme est montré en annexe D.4.

Ce système a été simulé de manière numérique en considérant :

- Un ratio de population A/B de 0.001 (réaliste car $\Gamma_{inh} \approx 600$ MHz et $\Gamma_{laser} \approx 1$ MHz)
- Des relaxations spin réseaux de taux R_{SLR} variables
- Des relaxations spin-spin W_{ij} variables
- Un taux de pompage laser $R_{laser} = 10^5$ Hz (choisi de telle façon que $R_{laser} \gg W_{ij}$)
- Un temps de pompage de 2 s dans la transition $|4A_g\rangle \rightarrow |1A_e\rangle$
- Un temps de relaxation optique $T_1 = 1.3$ ms (valeur mesurée dans $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$)

La matrice de taux de branchement déterminée dans l'annexe pour une polarisation selon l'axe D_2 (voir D.1) est utilisée:

$$\gamma_{II,D2} = \begin{pmatrix} 0.15 & 0.06 & 0.08 & 0.71 \\ 0.06 & 0.16 & 0.70 & 0.04 \\ 0.07 & 0.73 & 0.15 & 0.05 \\ 0.73 & 0.05 & 0.07 & 0.19 \end{pmatrix}$$

La figure V.16 montre l'évolution des populations des ions B dans les différents niveaux hyperfins pour un pompage optique de 2 s dans la transition $|4A_g\rangle \rightarrow |1A_e\rangle$ suivi d'une relaxation (c'est à dire que l'on coupe le pompage optique). Les relaxations croisées de taux W_{ij} ainsi que les processus spin-réseau de taux R_{SLR} interviennent à tout moment: pendant le pompage optique et pendant la relaxation. Les courbes A)+D), B)+E) et C)+F) correspondent à l'évolution des populations pendant le pompage et la relaxation pour différentes valeurs de W_{ij} et R_{SLR} .

Dans la figure V.16 A), les relaxations croisées entre les ions sont bien plus rapides que la durée du pompage. On voit que dès 0.5 s de pompage, le système est déjà dans

un état stationnaire dans lequel la majorité de la population B qui est hors résonance avec le laser a été redistribuée dans les niveaux $|1B_g\rangle$, $|2B_g\rangle$ et $|3B_g\rangle$. Les valeurs des populations normalisées finales des ions B valent $\mathbf{K} = (1.50, 1.21, 1.28, 0.01)$. Nous avons vu dans le paragraphe b) que lorsque le régime des flip-flops est atteint, la répartition de la population des ions B devrait être :

$$\begin{cases} B_{1g,eq} = (1 + \Gamma_{1g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{2g,eq} = (1 + \Gamma_{2g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{3g,eq} = (1 + \Gamma_{3g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{4g,eq} = 0 \end{cases}$$

avec :

$$\Gamma_{ig} = \frac{\gamma_{1e,ig}}{\gamma_{1e,1g} + \gamma_{1e,2g} + \gamma_{1e,3g}}$$

En utilisant la matrice de taux de branchement $\gamma_{II,D2}$, on calcule les paramètres : $(1 + \Gamma_{1g}) = 1.500$, $(1 + \Gamma_{2g}) = 1.214$ et $(1 + \Gamma_{3g}) = 1.286$. Ces valeurs sont très proches de celles données par la simulation (1.50, 1.21, 1.28, 0.01).

Les figures V.16 A) et B) permettent de comparer l'évolution des populations dans B durant le pompage optique pour deux systèmes dont les taux de flip-flop sont différents. On voit que lorsque les flip-flops deviennent plus lents, le phénomène de pompage global ralentit. Dans le cas où $W_{ij} = 1$ Hz, le système n'est toujours pas dans un état stationnaire au bout de 2 s de pompage. Les figures V.16 D) et E) montrent la relaxation de ces populations lorsque l'on coupe le laser. On voit que cette relaxation reste la même, car elle dépend de R_{SLR} qui est le même dans les deux systèmes. Celui-ci met environ une centaine de secondes pour revenir à l'équilibre thermique, ce qui correspond approximativement à $1/R_{SLR}$.

Les figures V.16 A) et C) permettent de voir l'effet du taux de relaxations spin-phonons. Lorsque R_{SLR} est du même ordre de grandeur W_{ij} , c'est à dire que les processus SLR sont aussi rapides que les processus flip-flop, on voit sur la figure V.16 C) que le pompage global devient beaucoup moins efficace. C'est à dire qu'au régime des flip-flops, B_{4g} ne tend plus vers 0, mais vers 0.8. Cependant, après que le pompage optique est arrêté, la relaxation des populations se fait bien plus rapidement vers l'équilibre thermique, comme le montre la figure V.16 F). Comme nous l'avons déjà expliqué dans le paragraphe V.5.2, la relaxation vers l'équilibre thermique ne dépend que des relaxations spin-réseau. Il est donc normal que le retour à l'équilibre thermique se fasse bien plus rapidement si on augmente R_{SLR} . Ce phénomène correspond bien à l'observation réalisée dans la mesure du temps de relaxation de la population $|4_g\rangle$ en fonction de la température (figure V.10). Lorsque la température augmente, le temps de relaxation R_{SLR} augmente et le temps de relaxation diminue. Ceci explique pourquoi les variations de la relaxation en fonction de la température ont pu être ajustées en considérant les différents processus spin-phonon. Expérimentalement, nous voyons également une baisse de l'efficacité du pompage global lorsque la température augmente, c'est à dire que R_{SLR} augmente.

Malgré le grand nombre d'hypothèses et de simplifications faites pour établir notre modèle, la simulation présentée sur les figures V.16 A) et D) nous permet de retrouver

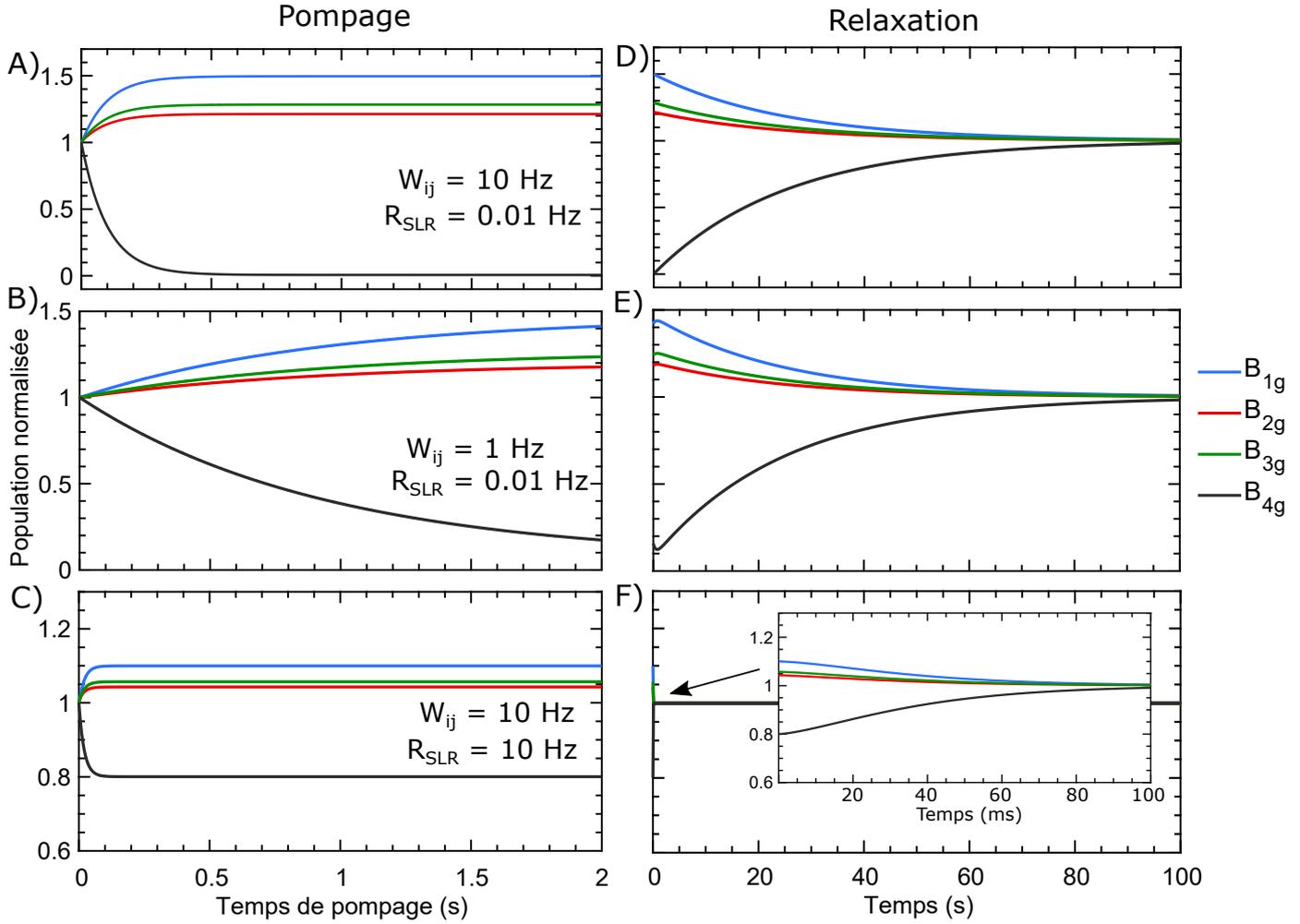


Fig. V.16 Évolution des populations B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} et B_{4g} au fur et à mesure d'un pompage exercé dans la transition $|4A_g\rangle \rightarrow |1A_e\rangle$ (A), B) et C)) suivi de la relaxation (D), E) et F)) en considérant les paramètres W_{ij} et R_{SLR} .

des dynamiques relativement proches de celles observées expérimentalement. C'est à dire qu'un pompage optique de l'ordre de la seconde dans la transition $(4g - 1e)$ permet d'arriver à un état stationnaire des populations. Et le système relaxe vers l'équilibre thermique sur un temps de l'ordre de la minute. La distribution de population de la population B donnée par la simulation est de $\mathbf{K}_{simu} = (1.50, 1.21, 1.28, 0.01)$, tandis que la distribution expérimentale mesurée est de $\mathbf{K}_{exp} = (1.62, 1.28, 1.06, 0.04)$, voir figure V.8 B). Ces valeurs sont relativement proches.

Des grandes simplifications ont été faites pour établir notre modèle.

- La première est d'avoir considéré que tous les ions A et B peuvent relaxer par flip-flops. En réalité, des effets de distance entrent en jeu et les taux de relaxation W_{ij} en dépendent. Cette suggestion est l'objet du paragraphe suivant.
- Une deuxième simplification est que les W_{ij} soient tous égaux. Il est possible que

les relaxations croisées entre les différents niveaux hyperfins n'aient pas la même probabilité. Cette observation a été faite dans une étude récente de Cruzeiro, *et al.* [77] sur la dynamique des trous spectraux dans un échantillon de $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ enrichi en isotope $^{145}\text{Nd}^{3+}$ ($I = 7/2$).

d) Diffusion spatiale

Nous avons considéré que *tous* les ions A et B pouvaient effectuer des flip-flops entre eux. Cela n'est pas le cas en réalité car les ions sont répartis de façon statistique dans toute la matrice cristalline et seuls les ions proches spatialement peuvent effectuer des relaxations croisées. Ce sont donc les ions B les plus proches des ions A qui vont interagir avec eux. Puis d'autres ions B vont relaxer avec les ions B polarisés. De proche en proche, des spins B de plus en plus éloignés vont progressivement se polariser, comme le montre la figure V.17. C'est un phénomène de diffusion. Le nombre d'ions A va influencer l'étendue de la région de diffusion. La figure V.17 compare deux situations dans lesquelles les proportions d'ions résonants avec le laser sont différentes (ions rouges = ions A). Les ions bleus correspondent à des ions B à l'équilibre thermique, c'est à dire que la probabilité qu'ils soient dans un des quatre niveaux de spin est la même. Les ions jaunes correspondent à des ions B dont la distribution dans les niveaux hyperfins correspond à celle donnée dans l'équation (V.1), c'est à dire que ce sont des ions polarisés.

Un autre effet dont nous n'avons pas discuté est la largeur inhomogène de spin. Tous les spins A et B ne sont pas forcément résonants du fait des variations d'environnement locaux des ions dans le cristal. Cette largeur inhomogène a été mesurée à champ nul et vaut à peu près 1 MHz [194].

Ces deux remarques montrent que les modèles utilisés précédemment sont approximatifs. Notamment, ils ne peuvent pas être utilisés pour calculer les différents taux de flip-flop W_{ij} entre les niveaux hyperfins. Il serait possible de calculer des taux de relaxation moyens \tilde{W}_{ij} en prenant en compte une distance moyenne entre les ions. D'autres simulations incluant un paramètre de diffusion spatiale pourraient être imaginées, utilisant un algorithme de type Monte-Carlo, par exemple.

V.5.4 Contrôle de la cohérence optique

a) Expérience

Le phénomène de pompage global induit un changement de la répartition de la population dans les différents niveaux hyperfins par rapport à celle à équilibre thermique. Or, nous savons que les relaxations croisées entre les spins dépendent fortement de la concentration en ions. De plus, il est fort probable que les relaxations croisées entre les différents niveaux hyperfins soient différentes. On peut donc s'attendre à ce que les taux de flip-flop soient différents dans le système après pompage global par rapport au système à l'équilibre thermique.

Nous avons vu dans la section V.6, qu'une des raisons à la limitation des temps de cohérence de spin et optiques au champ magnétique nul pourrait être un effet des flip-flops.

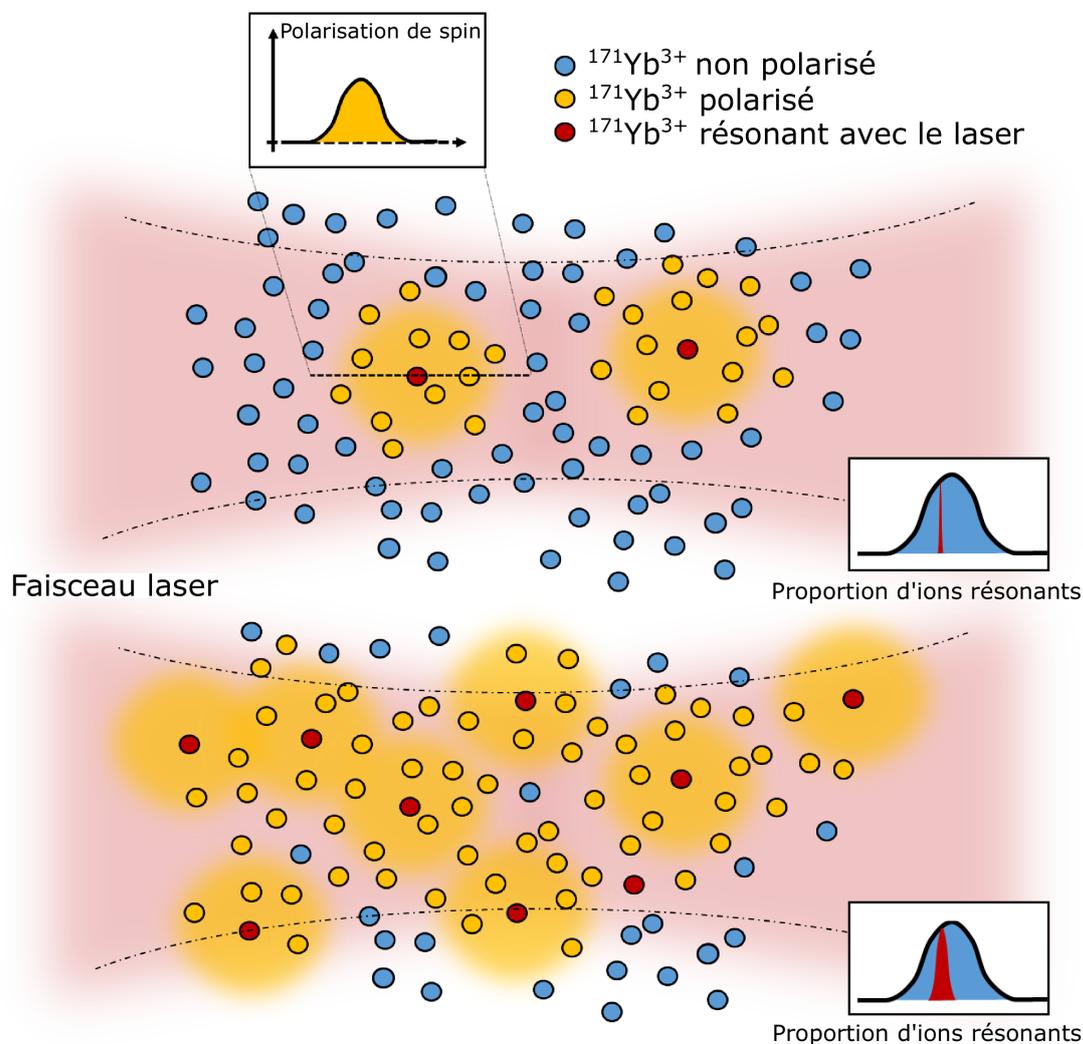


Fig. V.17 Schéma décrivant le phénomène de diffusion spatiale de la polarisation de spin dans le cristal le long du faisceau laser pour deux proportions d'ions A/B différentes. Les ions rouges représentent les ions A qui sont résonants avec le laser. Les ions bleus représentent les ions B qui possèdent une distribution dans les 4 niveaux hyperfins qui est celle de l'équilibre thermique. Les ions jaunes sont des ions B qui sont polarisés, c'est à dire qui possèdent une distribution de population dictée par le pompage global. On voit que plus le ratio A/B est grand, plus la proportion d'ions B polarisés est grande.

Cette limitation peut être réalisée par l'intermédiaire de deux termes :

- Le premier est le terme de déphasage : Γ_ϕ . Il correspond au déphasage créé lorsque des ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ environnants aux $^{171}\text{Yb}^{3+}$ sondés relaxent. Ces ions créent un champ magnétique fluctuant $\Delta\mathbf{B}$ qui crée de la diffusion spectrale. Nous nous attendons à ce que ce terme soit fortement réduit à champ nul car le gradient Zeeman \mathbf{S}_1 est nul pour les transitions de spin et optiques. Nous avons vu qu'on peut exprimer le terme de déphasage ainsi : $\Gamma_\phi = \Delta\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_2 \cdot \Delta\mathbf{B}$.
- Le second terme est le terme de relaxation qui dépend directement du T_1 des ions : $1/2\pi T_1$. Si les ions subissent des relaxations croisées de taux total W , alors on aura une limitation fondamentale du temps de cohérence telle que $T_2 < 2/W$.

L'idée est donc la suivante : *si les temps de cohérence sont limités par des effets de flip-flop et que le pompage global est capable de changer les taux de flip-flop, alors il devrait être possible de contrôler la cohérence en utilisant le pompage global.*

Pour vérifier cela, des mesures du temps de cohérence optique sont réalisées par écho de photon pour différentes distributions en population induites par pompage global. La fréquence du laser est différente durant le pompage global de celle pendant la séquence d'écho de photon. Pour l'étape de pompage global, la fréquence du laser va déterminer la distribution de population finale. La séquence utilisée pour cette expérience est illustrée sur la figure V.18 A). Chaque séquence commence par une initialisation, qui consiste en 50 balayages successifs du laser le long du massif d'absorption optique avec une puissance de 7 mW. Cette séquence permet de revenir en quelques millisecondes au système tel qu'il est à l'équilibre thermique (voir annexe D.5). Puis un pulse de pompage (7 mW de puissance) de durée variable effectue le pompage global. Le ou les niveaux hyperfins du fondamental résonants avec le laser vont se vider plus ou moins en fonction de la durée de ce pulse. Après un délai de 600 ms, 50 séquences d'écho successives sont réalisées, correspondant à un même délai τ entre le pulse $\pi/2$ et π . Le délai de 600 ms est nécessaire à la stabilisation de la céramique piézoélectrique, et donc de la fréquence du laser. L'écho de plus grande amplitude parmi ces 50 séquences d'écho est alors sélectionné, permettant des mesures moins sensibles au jitter du laser. La durée du pulse $\pi/2$ est de 1 μs , la durée d'un pulse π est de 2 μs . Les séquences d'écho sont répétées toutes les 50 ms. Aucune différence n'a été observée si ce délai est augmenté à 500 ms, ce qui veut dire que l'on ne creuse pas de trou spectral avec les séquences d'écho (la durée de vie des trous spectraux est inférieure à 500 ms, nous le verrons par la suite). La séquence entière est répétée pour chaque valeur de τ afin de mesurer le déclin de l'intensité de l'écho. Les figures V.18 C) et D) montrent ces déclins d'écho pour des temps de pompage différents et pour un pompage global dans deux positions fréquentielles différentes. Dans la figure C), pendant le pompage global, le laser est résonant avec les transitions $(3g - 2e)$ et $(1g - 1e)$, c'est ce qu'on appellera la position $(1g3g - 1e2e)$. Le pompage global va donc vider les niveaux $|1_g\rangle$ et $|3_g\rangle$. Dans la figure D) le laser est placé au centre des quatre transitions $(1g - 4e)$, $(1g - 3e)$, $(2g - 4e)$, $(2g - 3e)$ pendant le pompage global, c'est ce qu'on appellera la position $(1g2g - 3e4e)$. Ce seront les niveaux $|1_g\rangle$ et $|2_g\rangle$ qui vont se vider. Pour toutes ces mesures, l'écho optique est mesuré sur la transition $(4g - 1e)$ à 306262.9 GHz. Le contrôle du taux de polarisation de spin réalisé par le pompage global est réalisé en utilisant la séquence visible sur la

figure V.18 B). Cette séquence est composée du même début que la séquence de mesure de l'écho optique, cependant au lieu d'envoyer une séquence $\pi/2 - \pi$, un balayage du massif d'absorption est réalisé. Il est possible de voir qu'en fonction du temps de pompage global, la population dans le ou les niveaux hyperfins résonants avec le laser diminue.

Chaque déclin d'écho est ajusté à une équation du type :

$$I(\tau) = Ae^{-\frac{4\tau}{T_2}} + B$$

avec T_2 qui correspond au temps de cohérence optique et B qui est un paramètre correspondant au bruit résiduel lors de la mesure.

La forme des déclins correspond à une simple exponentielle, indiquant que le système ne subit pas de diffusion spectrale agissant à des temps caractéristiques du même ordre de grandeur que le T_2 . Comme certains de ces temps de cohérence se rapprochent du temps de vie radiatif optique de $T_1 = 1.3$ ms, il est intéressant de regarder l'évolution de la composante de T_2 issue du déphasage seul, et donc d'enlever la partie due au déclin radiatif :

$$T_{2,\phi} = \frac{1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{2T_1}}$$

La figure V.19 montre les temps de cohérence de pur déphasage $T_{2,\phi}$ mesurés en fonction du temps de pompage pour les deux positions du laser ($1g3g - 1e2e$) et ($1g2g - 3e4e$) (voir au paragraphe précédent pour la définition de ces positions). Sans pompage, $T_{2,\phi}$ mesuré vaut $310 \mu\text{s}$ ce qui correspond à un T_2 mesuré de $277 \mu\text{s}$. Cette valeur est légèrement supérieure à la valeur mesurée dans le paragraphe V.6. Ceci pourrait être dû au fait que ces deux séries d'expériences n'ont pas été réalisées dans le même cryostat, et donc le champ magnétique résiduel n'est pas le même. Cela pourrait également être dû à la différence de température dans les deux expériences : 3.5 K pour la première contre 2 K pour ici. Il est également possible que des vibrations dans le cryostat aient pu limiter les temps de cohérence mesurés précédemment. En effet le cryostat utilisé était équipé d'un cryo-réfrigérant pulsé. Pour ces mesures, celui utilisé est à circulation d'hélium liquide (voir II.1.2). Sur la figure V.19, on voit que plus les niveaux $|3_g\rangle$ et $|1_g\rangle$ sont vidés de leur population, plus $T_{2,\phi}$ est grand, arrivant à une valeur de 1.12 ms pour un temps de pompage de 10 s. Cette valeur figure parmi les plus longs temps de cohérence optiques observés dans des ions de terres rares, la valeur la plus élevée (4.4 ms) ayant été mesurée dans $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ pour un champ magnétique de 7 T [33]. Ce résultat est important car il montre que des temps de cohérence optiques peuvent également être atteints par des ions Kramers à bas champ magnétique. Jusqu'à maintenant des valeurs de l'ordre de la μs avaient été mesurées [207].

Au contraire, lorsque les niveaux $|1_g\rangle$ et $|2_g\rangle$ se vident, et que la population se stocke dans $|3_g\rangle$ et $|4_g\rangle$, $T_{2,\phi}$ diminue fortement. Pour un pompage de 10 s, la population dans $|1_g\rangle$ et $|2_g\rangle$ est complètement vidée, et on mesure $T_{2,\phi} = 87.3 \mu\text{s}$.

On voit donc qu'en fonction de la fréquence du pompage, il est possible de moduler $T_{2,\phi}$ sur plus d'un ordre de grandeur. Il est également possible de voir un effet du pompage global sur le temps de vie des trous et anti-trous spectraux creusés dans la largeur

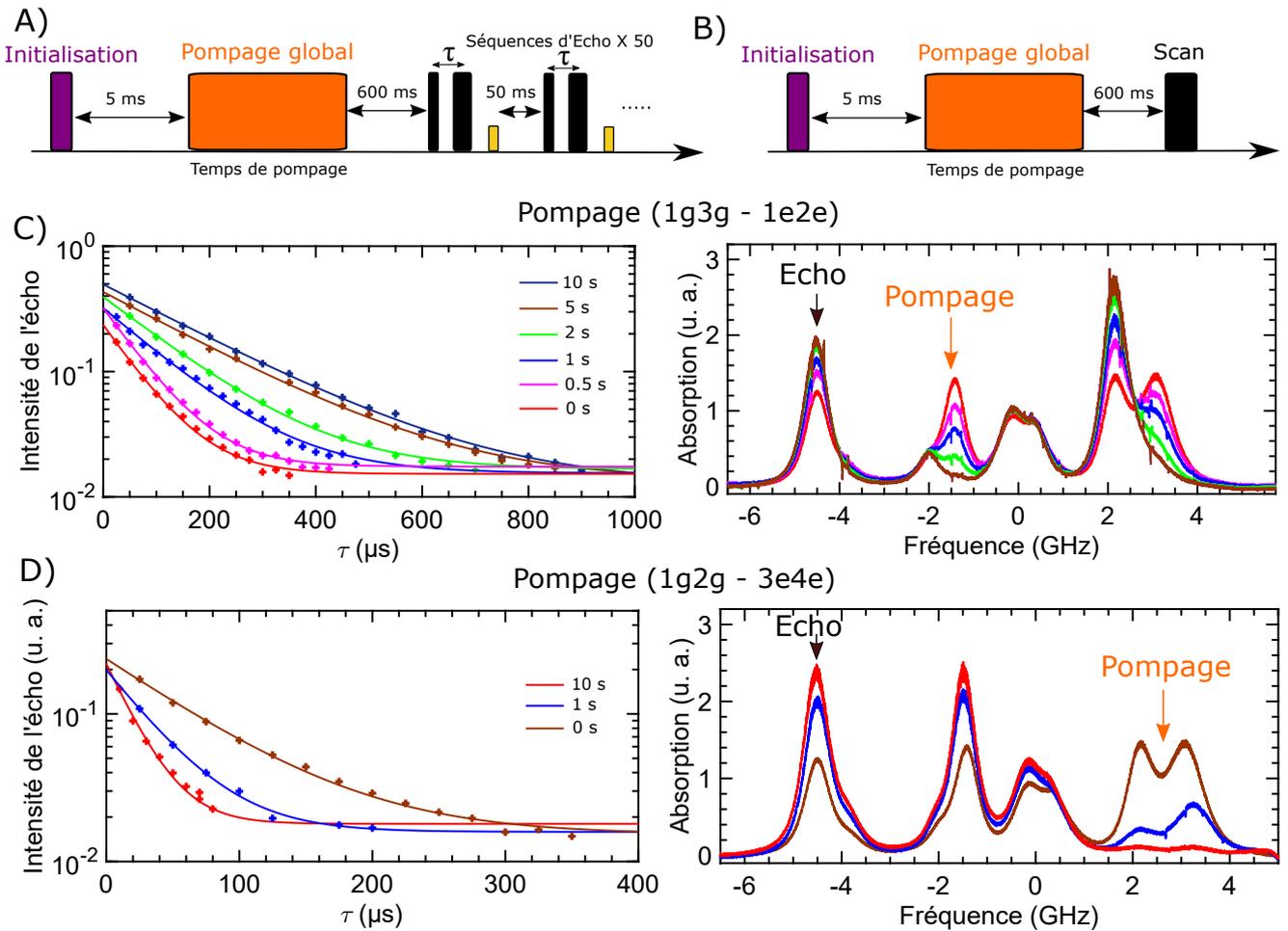


Fig. V.18 A) Séquence utilisée pour mesurer un écho optique après le pompage global. B) Séquence utilisée pour mesurer le spectre d'absorption optique après le pompage global. C) Déclins d'échos optiques et spectres d'absorption mesurés pour différents temps de pompages global dans la position (1g3g - 1e2e) (voir texte) à 2 K. D) Déclins d'échos optiques et spectres d'absorption mesurés pour différents temps de pompages global dans la position (1g2g - 3e4e) (voir texte) à 2 K.

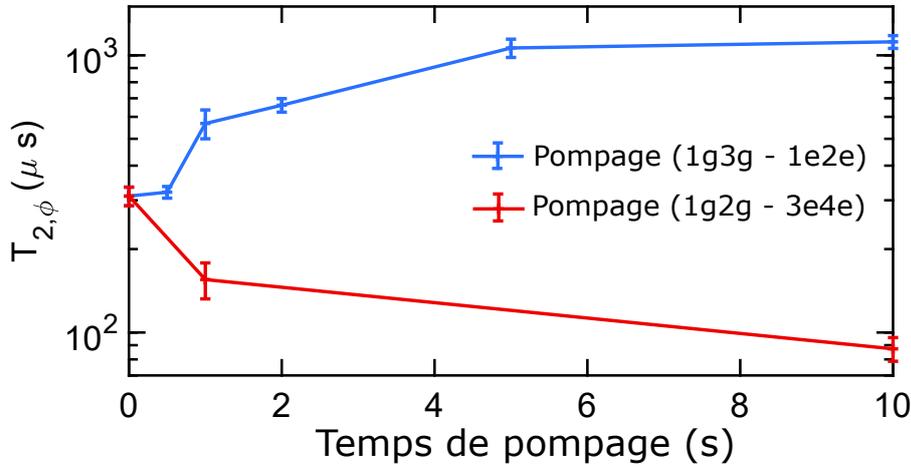


Fig. V.19 $T_{2,\phi}$ mesuré en fonction du temps de pompage pour le laser en position (1g3g - 1e2e) (bleu) et en position (1g2g - 3e4e) (rouge).

inhomogène optique. Afin de mesurer ces différences, une expérience de mesure de déclin d'anti-trous est réalisée en utilisant la séquence montrée figure V.20 A). Cette séquence commence par une initialisation. Puis un pompage global de durée variable est effectué en position (1g3g - 1e2e). La figure V.20 B) montre le spectre d'absorption après différentes durées de pompage global avec le laser dans la position (1g3g - 1e2e). On voit bien qu'en fonction de la durée de ce pompage, la population dans $|1_g\rangle$ et $|3_g\rangle$ diminue. Ensuite, un pulse d'une durée de 10 ms est envoyé afin de creuser un trou spectral en position (1g2g - 3e4e), comme le montre la figure V.20 C). Après un délai variable, un scan du massif d'absorption est réalisé. La profondeur optique des anti-trous apparents sur la raie (4g - 1e) est mesurée en fonction de ce délai. Comme le trou fin est creusé dans une région dans laquelle quatre transitions optiques se recouvrent (3g - 1e), (4g - 1e), (4g - 1e) et (4g - 2e), il apparaît 4 anti-trous dans la raie (4g - 1e) correspondant aux 4 classes d'ions pompées. Le délai minimum utilisé pour ces mesures est de 4 ms, limité par l'expérience. Afin de pouvoir sonder les temps caractéristiques relativement courts tout en omettant la contribution du temps de vie de l'état excité optique de $T_1 = 1.3$ ms, la mesure a été effectuée sur les anti-trous spectraux.

Les différents déclin d'anti-trou présents dans la raie (4g - 1e) pour 1 s et 10 s de pompage ainsi que sans pompage préalable sont présentés sur la figure V.20. Ces déclin sont ajustés à un déclin bi-exponentiel d'équation :

$$I(t) = ae^{-\frac{t}{T_{1,c}}} + be^{-\frac{t}{T_{1,l}}} + c$$

$T_{1,c}$ et $T_{1,l}$ représentent respectivement la composante courte et longue du déclin bi-exponentiel. Les valeurs ainsi mesurées sont représentées sur la figure V.21. Nous pouvons voir que de manière identique à l'évolution du temps de cohérence optique, la durée de vie du trou augmente de manière significative lorsque les niveaux $|1_g\rangle$ et $|3_g\rangle$ se vident et que la population se stocke dans $|2_g\rangle$ et $|4_g\rangle$. La composante courte et longue augmentent

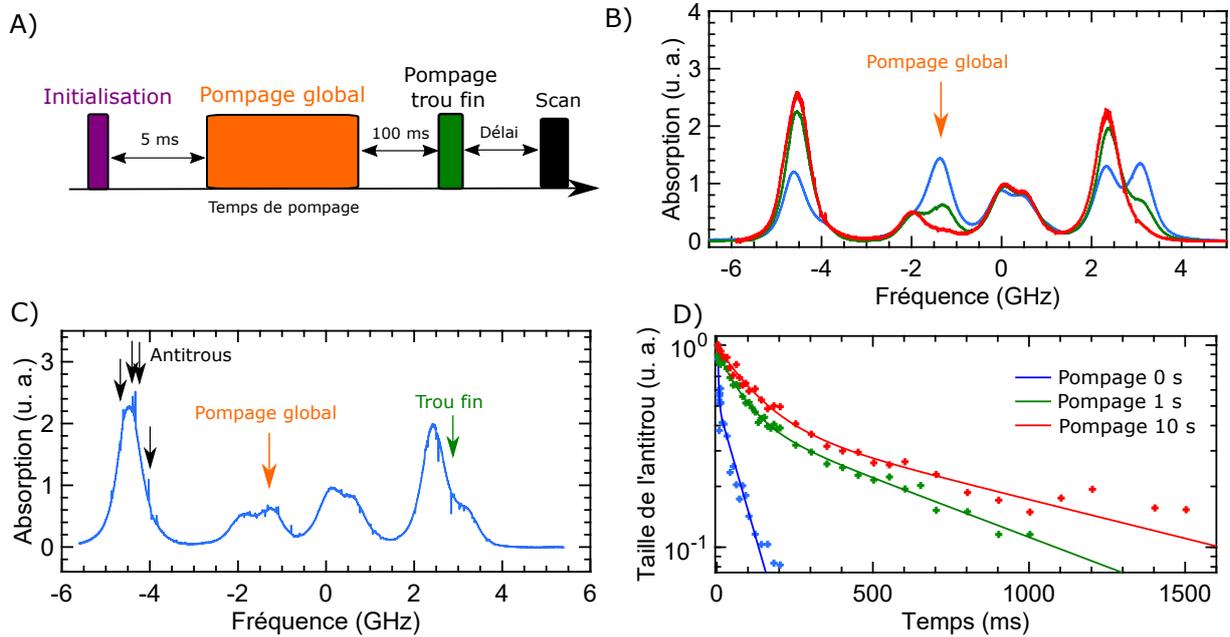


Fig. V.20 *Mesure de temps de vie des anti-trous présents dans la transition ($4g - 1e$) en fonction de la durée de pompage global. A) Schéma de la séquence utilisée. B) Spectres d'absorption obtenus en fonction de la durée du pompage global (bleu : 0 s, vert : 1 s, rouge : 10 s). La flèche orange représente la position du laser pendant le pulse de pompage global. C) Spectre d'absorption réalisé pour un pompage global de 1 s et avec un délai de 5 ms entre le pulse de brûlage du trou fin et le scan. La flèche verte correspond à la position du trou spectral. Les flèches noires correspondent à la position des anti-trous correspondant aux différentes classes d'ions affectées par le trou spectral. D) Déclins du maximum des anti-trous en fonction du délai entre le pulse de brûlage du trou fin et le scan.*

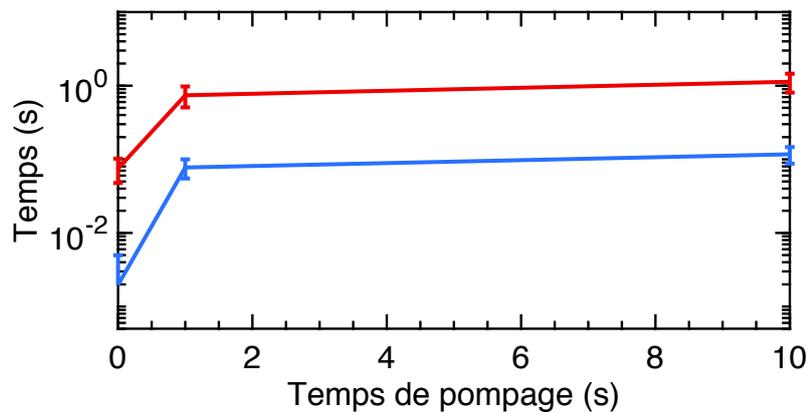


Fig. V.21 *Temps caractéristiques extraits des ajustements réalisés sur les déclins présentés figure V.20 B). Rouge : composante longue. Bleu : composante courte.*

de près d'un ordre de grandeur lorsque un pompage de 1 s est réalisé. Pour un pompage de 10 s, la composante longue $T_{1,l} = 1.13$ s représente les deux tiers du déclin total. Sans pompage, on a $T_{1,l} = 75$ ms qui ne représente que 50 % du déclin total.

De la même façon que pour les mesures de cohérence optique, les mesures de déclin de trou spectral a été réalisée par un pompage global à la position ($1g2g - 3e4e$). Il aurait été intéressant en effet de voir une réduction du temps de vie du trou spectral. Cependant aucune différence en terme de dynamique n'a été mesurée par rapport au déclin sans pompage. Cela est probablement dû au fait que le délai minimum utilisé dans notre expérience est de 4 ms, et que la composante courte est déjà plus petite que ce temps sans pompage. Si cette composante diminue encore, il sera très difficile de la mesurer. De plus, dans notre séquence, le trou spectral est brûlé en position ($1g2g - 3e4e$), de façon à voir un anti-trou sur la transition ($4g - 1e$). Le pompage global et le pompage du trou fin se font donc à la même fréquence. De ce fait, puisque la population diminue dans $|1_g\rangle$ et $|2_g\rangle$ à cause du pompage global, le trou fin brûlé est plus petit, et donc les anti-trous le sont aussi, et le rapport signal sur bruit de la mesure diminue. Une solution à envisager pour effectuer cette mesure serait de regarder la durée de vie des anti-trous à des délais plus courts. Cela nécessiterait de changer légèrement le dispositif expérimental, en particulier de pouvoir faire varier la fréquence du laser de manière bien plus rapide sur plusieurs GHz. Cela pourrait éventuellement être envisageable en utilisant un modulateur électro-optique de façon à effectuer une modulation de la phase de l'onde lumineuse et ainsi créer des bandes latérales à la fréquence désirée que l'on pourrait allumer ou éteindre très rapidement en utilisant un switch RF.

b) Discussion

Notre hypothèse selon laquelle les processus de flip-flop pourraient changer en fonction de la distribution de population dans les niveaux hyperfins semble être confirmée par les mesures présentées ci-dessus. En effet, dans ce système, à 2 K, nous savons que les processus SLR sont très longs (≈ 60 s), les processus causant la relaxation des trous spectraux ainsi que le déphasage sont donc reliés aux interactions spin-spin.

Les mesures effectuées ci-dessus montrent qu'il est possible d'augmenter ou bien de diminuer le temps de cohérence optique en fonction de la distribution de population dans les niveaux hyperfins. Il est également possible d'augmenter le temps de vie des trous spectraux. On en conclut que la quantité de déphasage apportée au système ainsi que les relaxations spin-spin incluant les spins dans le niveau $|4_g\rangle$ diminuent lorsque la population est répartie dans les niveaux $|4_g\rangle$ et $|2_g\rangle$. D'autre part, la quantité de déphasage apportée au système augmente quand la population est répartie dans $|4_g\rangle$ et $|3_g\rangle$. Il se pourrait que cela soit dû au fait que les taux de relaxation croisés $|4_g\rangle \leftrightarrow |3_g\rangle$ soient bien plus grands que ceux de $|4_g\rangle \leftrightarrow |2_g\rangle$, comme le montre le schéma figure V.22. En revanche, aucune réduction de leur temps de vie n'a pu être mesurée.

On peut donc conclure qu'en changeant la distribution de population, on change la contribution respective de ces différents taux de flip-flops au taux de flip-flop total agissant sur un niveau de spin. Si on réduit la population entre deux niveaux dont les relaxations

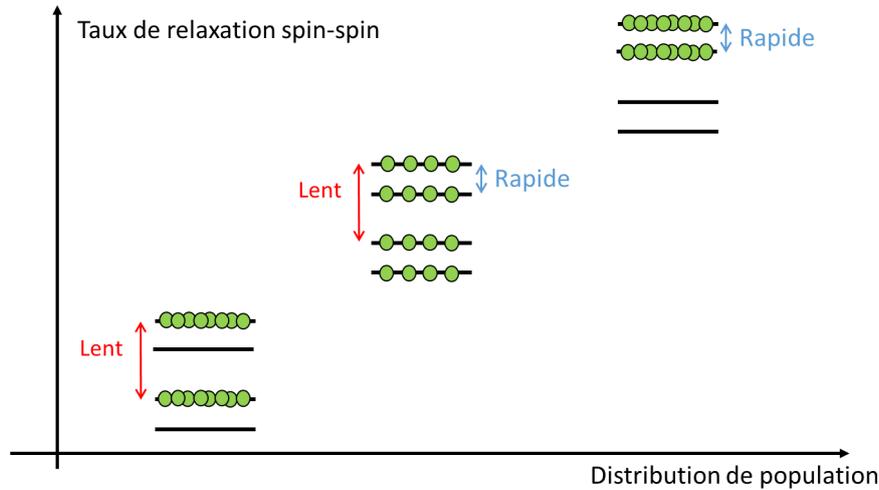


Fig. V.22 Schéma montrant l'influence de la distribution en population dans les niveaux hyperfins sur les taux de relaxation spin-spin.

croisée sont rapides, la contribution venant de ce processus diminue, et les contributions venant des relaxations les plus lentes augmentent. Ceci entraînerait une forte réduction du déphasage sur la transition optique.

Les temps de cohérence optiques de pur déphasage $T_{2,\phi}$ les plus longs mesurés dépassent 1 ms. Ils figurent parmi les plus longs temps de cohérence optiques observés dans des ions de terres rares. Des temps comparables ont été mesurés dans $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ($T_2 = 4.4$ ms) en appliquant des champs magnétiques intenses (7 T) [33] ainsi que dans $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [32] ($T_2 = 2.6$ ms). Il serait très intéressant de pouvoir mesurer l'évolution du temps de cohérence de spin en fonction de la distribution en population. Ce temps de cohérence étant déjà bien plus élevé que le temps de cohérence optique pour une répartition de population à l'équilibre thermique, on pourrait imaginer des temps de cohérence extrêmement longs en vidant les niveaux hyperfins adéquats, supposant qu'on ne soit pas limité par la diffusion spectrale instantanée. En effet, nous avons vu dans le chapitre IV que le déphasage apporté par ISD dépend de la concentration en ions. De ce fait, augmenter la population dans le niveau sondé pourrait augmenter l'ISD. Il pourrait également être possible d'extraire les différents taux de relaxation croisées entre les différents niveaux hyperfins en préparant le système de différentes manières.

Ce phénomène de pompage global a déjà été observé dans le rubis [209]. Il est très possible que dans d'autres cristaux dopés terres rares, ce phénomène soit présent, dans certaines conditions. Il faut notamment pouvoir accéder à certaines régions dans le massif d'absorption optique où les transitions reliant certains niveaux de spin sont isolées. Pour cela il faut soit des largeurs inhomogènes optiques suffisamment étroites ou bien un spin nucléaire I pas trop élevé pour ne pas avoir trop de transitions optiques se recouvrant dans le spectre d'absorption. Il faut également que le temps de relaxation spin-réseau soit suffisamment long. Cette condition peut être obtenue en baissant suffisamment la

température, car les phénomènes SLR y sont très sensibles.

V.6 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons vu que $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ possède une structure hyperfine exceptionnellement simple, composée de seulement 4 niveaux dans le fondamental et 4 niveaux dans l'état excité optique. En cela, le nombre de transitions optiques reliant ces niveaux hyperfins est bien moins élevé que dans les autres isotopes à spin nucléaire non nul de terres rares paramagnétiques : 16 transitions optiques pour $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ contre 64 pour $^{167}\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ou bien $^{145}\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. De ce fait, le profil d'absorption optique est beaucoup plus simple, permettant même à champ nul d'avoir accès à certaines de ces transitions de manière isolée. Pour celles qui se recouvrent, seul un nombre limité de classes d'ions différentes est sélectionné, ce qui rend les mesures de creusement de trous spectraux bien plus aisées.

L'anisotropie complète des tenseurs g et A de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 donne une propriété très intéressante aux niveaux d'énergie à champ nul. L'effet sur ces niveaux d'une perturbation magnétique est nul au premier ordre, ce qui diminue fortement le déphasage créé par celles-ci (ZEFOZ). Pour la première fois, il a été observé donc une exaltation du temps de cohérence à la fois pour les transitions de spin mais également pour les transitions optiques avec des temps de cohérence mesurés allant jusqu'à 1 ms pour la transition de spin et 180 μs pour la transition optique à 3.5 K. C'est également la première fois que l'effet d'un ZEFOZ est montré dans un ion Kramer.

Un effet de diffusion de polarisation de spin est observé à champ nul dans ce matériau. Cet effet est dû à la combinaison de plusieurs critères : des temps de relaxation SLR très longs (de l'ordre de la minute), des temps de relaxation spin-spin bien plus courts que les relaxations SLR et enfin un accès direct optique à certaines transitions de spin. Cet effet, que l'on a nommé *pompage global*, montre un changement de distribution de l'ensemble de la population dans les niveaux hyperfins du fondamental lorsqu'un laser, même très fin spectralement pompe un groupe d'ions dans le système. En fonction des niveaux résonants avec le laser, le pompage global va changer la distribution de population. Cette population met alors quelques dizaines de secondes pour revenir à sa distribution d'équilibre thermique, permettant de pouvoir effectuer des mesures entre temps. En fonction de cette distribution, il est possible de ralentir les processus de flip-flop entre les ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait qu'en vidant un niveau relaxant rapidement avec un autre, on diminue la relaxation que subissent les ions dans cet autre niveau. À l'inverse si on augmente la population dans deux niveaux relaxant très rapidement ensemble, on exalte les flip-flops. Il a notamment été possible de faire varier le temps de cohérence de pur déphasage $T_{2,\phi}$ de 87.3 μs à 1.12 ms alors qu'on mesure $T_{2,\phi} = 311 \mu\text{s}$ à l'équilibre thermique. Il a également été possible de faire varier la durée de vie des trous spectraux d'un ordre de grandeur. La valeur de 1.12 ms pour $T_{2,\phi}$ figure parmi les plus longs temps de cohérence mesurés pour une transition optique d'un ions de terre rare. Notamment aux champs magnétiques faibles, les ions Kramers tels que Er^{3+} possèdent des temps de cohérence optiques relativement courts ($\approx \mu\text{s}$ [207]).

$^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ possède donc des propriétés extrêmement intéressantes aux champs magnétiques faibles qui font de lui un candidat prometteur à la fois en tant que mémoire quantique large bande pour la lumière, mais également comme interface micro-onde/optique pour la transduction de qubits générés par des circuits supraconducteurs.

V.7 Perspectives

Pour la suite de cette étude, des simulations prenant en compte la largeur inhomogène de spin et la diffusion spatiale de la polarisation des spins pourraient être réalisées afin d'extraire les taux de flip-flop entre les différents niveaux hyperfins à partir des données expérimentales.

Des mesures de déclins d'anti-trou spectral à courts délais pourraient donner des informations supplémentaires sur la dynamique des processus de flip-flop. Il serait notamment possible que le temps de cohérence de spin mesuré de 1 ms soit limité par ces relaxations croisées rapides, et donc que T_2 soit limité par T_1 à zéro champ magnétique.

Il pourrait être intéressant de réaliser des mesures du temps de cohérence de spin avec différentes distributions de population dans les niveaux hyperfins de la même façon qu'ont été faites les mesures de cohérence optique.

Pour finir, des mesures à très basse température (\approx mK), pour lesquelles la population pourrait être stockée dans un seul niveau hyperfin pourraient permettre d'atteindre des temps de cohérence optique très longs ainsi que pour certaines transitions de spin.

V.8 Points-clefs

- $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ possède une structure hyperfine exceptionnellement simple et des largeurs inhomogènes étroites (< 600 MHz). Certaines transitions optiques sont isolées, même à champ nul, permettant un accès optique à un seul niveau de spin.
- Les transitions de spin et optiques montrent un ZEFOZ pour un champ magnétique nul, induisant une augmentation de la cohérence de spin (> 1 ms) et optique (200 μs). Cette étude correspond à la première démonstration d'un ZEFOZ dans un ion Kramers et également pour une transition optique.
- Un effet de diffusion de polarisation de spin (appelé pompage global) est étudié. Cet effet permet de changer la distribution de population dans les niveaux hyperfins par pompage optique avec un laser fin spectralement. En fonction de cette distribution de niveaux, il est possible d'influencer le temps de cohérence optique ainsi que la durée des trous spectraux.

Chapitre VI

Vers un contrôle des interactions spin-spin

Les travaux présentés dans ce chapitre sont publiés dans :

S. WELINSKI, C.W. THIEL, J. DAJCZGEWAND, A. FERRIER, R.L. CONE, R.M MAC-FARLANE, T. CHANELIÈRE, A. LOUCHET-CHAUVET, P. GOLDNER, *Opt. Mater.* **63** 69–75 (2017) [217].

S. WELINSKI, P.J. WOODBURN, N. LAUK, R. L CONE, C. SIMON, P. GOLDNER, C. W THIEL, arXiv:1802.03354, (article en révision pour *Phys. Rev. Lett.*) [218].

VI.1 Introduction

Les ions de terres rares paramagnétiques sont des candidats extrêmement intéressants pour effectuer des transferts d'états quantiques depuis le domaine micro-onde vers le domaine optique afin de construire des réseaux de télécommunication quantique [219, 198]. Leurs moments magnétiques importants leur permettent de se coupler efficacement aux photons micro-ondes [60]. Cependant la conversion micro-onde-optique nécessite également un couplage fort avec les photons de la lumière. Deux choix sont alors possibles pour atteindre un couplage suffisant : travailler avec un ensemble important d'atomes [198, 61] ou bien utiliser une cavité photonique [62, 84, 87].

Travailler avec un ensemble d'ions de terres rares permet d'augmenter considérablement l'absorption optique. Un autre effet d'ensemble est l'élargissement inhomogène des transitions optiques et de spin (voir I.5.3). Pour les transitions optiques, cet élargissement est généralement de l'ordre du GHz [31]. Or, la bande passante optique avec laquelle on peut adresser les ions reste souvent limitée à quelques MHz¹, ce qui limite la partie des ions qui vont participer au processus (ions actifs). La majorité des ions restant ne participe pas au processus : ce sont des ions spectateurs. Ces ions spectateurs vont en revanche participer à l'élargissement homogène des transitions optiques et de spin des ions actifs. En particulier aux bas champs magnétiques², ces ions vont participer à des interactions

1. La durée d'un pulse π est généralement de quelques μs (\approx MHz).

2. Dans le cadre cette étude nous nous plaçons dans les conditions permettant le développement de

spin-spin dont la contribution à la largeur homogène est double:

- Tout d'abord ils peuvent participer à des relaxations croisées avec des spins actifs. Ces relaxations vont réduire leur T_1 , et donc leur T_2 par l'intermédiaire du terme $1/2\pi T_1$ dans l'équation (I.3).
- Les ions spectateurs peuvent également participer à des relaxations croisées entre eux, ce qui va créer des fluctuations de champ magnétique dans l'environnement local des spins actifs. Ces spins actifs vont donc subir de la diffusion spectrale dont la contribution à la largeur homogène est contenue dans le terme Γ_ϕ dans l'équation (I.3).

Nous avons vu dans le chapitre V qu'il était possible de rendre les transitions moins sensibles aux processus de déphasage en appliquant un champ magnétique dans des orientations particulières pour lesquelles le gradient Zeeman est fortement réduit. De cette manière, il est possible de réduire fortement la contribution en Γ_ϕ de Γ_h . Il reste cependant la composante de relaxation en $1/\pi T_1$ qui peut fortement limiter le temps de cohérence.

La question que nous allons nous poser dans ce chapitre est : *comment réduire les processus de flip-flop sans pour autant réduire la concentration en ions de terres rares ?*

Une relaxation croisée entre deux spins n'est possible que s'ils partagent une transition de même énergie. Un moyen pour limiter les interactions entre les ions actifs et les ions spectateurs serait donc de les rendre non-résonants. Dans ce chapitre nous verrons deux façons de limiter ces interactions entre spins en partant de cette idée.

- La première consiste à travailler avec des transitions de spin de l'état excité optique des ions actifs de façon à décorréliser les ions actifs des ions spectateurs. En effet, les énergies des transitions de spin n'ont pas la même énergie dans l'état fondamental et sans l'état excité.
- La seconde consiste à augmenter la largeur inhomogène de spin des ions en ajoutant un désordre contrôlé dans le matériau. En augmentant cette largeur inhomogène, on baisse la probabilité qu'il y ait deux spins résonants proches l'un de l'autre.

Ces deux études sont réalisées sur l'ion Er^{3+} dans la matrice Y_2SiO_5 . L'erbium est un ion paramagnétique d'intérêt technologique car il possède une transition optique (${}^4\text{I}_{15/2}(0) \leftrightarrow {}^4\text{I}_{13/2}(0)$) à $1.5 \mu\text{m}$, la longueur d'onde télécom [71, 220].

VI.2 Intérêt de l'état excité optique

Les résultats présentés dans cette section proviennent d'un travail collaboratif avec C.W Thiel et R.L Cone de Montana State University, USA.

systèmes hybrides utilisant des circuits supraconducteurs. Ces circuits nécessitent des champs magnétiques pour fonctionner correctement [185].

VI.2.1 Introduction

À travers l'exemple de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, nous avons vu dans le chapitre III que le tenseur g des ions est différent dans l'état fondamental et dans l'état excité optique. Ceci est vrai pour tous les ions de terres rares paramagnétiques. Pour un champ magnétique donné, le facteur g ne sera donc pas le même dans l'état fondamental (que l'on notera g_g) que dans l'état excité (que l'on notera g_e). De ce fait, les transitions de spin électronique de ces deux états ne sont pas résonantes. Travailler dans l'état excité avec les spins actifs permettrait donc de supprimer les effets de relaxations croisées avec les spins spectateurs et d'augmenter leur temps de cohérence sans pour autant réduire la concentration totale en ions.

Il y a également un autre avantage à découpler les transitions de spin électronique des ions actifs et spectateurs : celui de réduire les effets de diffusion spectrale instantanée (ISD). Ce phénomène, que nous avons déjà abordé dans le chapitre IV (voir IV.6) est un processus de diffusion spectrale provoqué par l'excitation des ions, notamment par les pulses de refocalisation (pulses π) [113, 115]. L'effet du pulse π sur une transition optique ou de spin est d'inverser la population dans la transition étudiée, ce qui va changer le moment dipolaire magnétique et/ou le moment dipolaire électrique en fonction de la nature de la transition. Le déphasage produit par l'ISD dépend de la concentration en ions résonants, comme le montre l'équation (IV.5) En travaillant dans l'état excité, seuls les ions actifs sont résonants, à l'inverse de travailler dans l'état fondamental dans lequel les ions actifs et spectateurs le sont.

L'état excité optique possède un temps de vie radiatif $T_{1,opt}$ qui va limiter le temps de cohérence des transitions de spin dans ce niveau. Ce temps est en général de l'ordre de la milliseconde comme par exemple dans $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ (voir chapitre III). Un grand avantage à travailler dans l'état excité optique ${}^4\text{I}_{13/2}(0)$ de $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ est que le temps de vie radiatif de la transition ${}^4\text{I}_{13/2}(0) \leftrightarrow {}^4\text{I}_{15/2}(0)$ est relativement long, avec une valeur de $T_{1,opt}$ de 11.4 ms pour le site 1 et 9.2 ms pour le site 2 [64].

Cette section porte sur l'étude de la dynamique de la transition de spin électronique de l'état excité optique ${}^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} dans le site 1 de Y_2SiO_5 dans le but de pouvoir l'utiliser pour effectuer des protocoles quantiques de transduction micro-onde/optique. Cette étude montre l'observation pour la première fois d'un écho de spin dans l'état excité d'un ion de terre rare. Grâce à des mesures d'échos 2- et 3-pulses, les phénomènes de décohérence agissant sur la transition de spin électronique de l'état excité sont étudiés. Nous montrerons alors l'intérêt d'utiliser cette transition plutôt que celle de l'état fondamental.

VI.2.2 Conditions expérimentales

a) Échantillon

L'échantillon utilisé provient de la boule No. 6-429 de Y_2SiO_5 fabriquée par *Scientific Material Corp., Bozeman MT*. Il est dopé à 0.005 % atomique (50 ppm) en Er^{3+} en proportions isotopiques naturelles. Il est orienté selon les directions D_1D_2b . L'échantillon

mesure 3.9 mm de longueur selon l'axe b , qui est l'axe de propagation de la lumière pour ces mesures. La largeur inhomogène optique de ce cristal est de $\Gamma_{inh,opt} = 390$ MHz et le coefficient d'absorption est de $\alpha_0 = 8.1 \text{ cm}^{-1}$ pour une polarisation de la lumière $\mathbf{E} \parallel D_2$ [64].

b) Montage Raman hétérodyne

Le montage expérimental de l'expérience de diffusion Raman hétérodyne (RHS) est décrit sur la figure VI.1 A). Une diode laser *New Focus* équipée d'une cavité externe est utilisée. Elle génère un faisceau à $\lambda = 1536.49$ nm amplifié par une fibre dopée erbium. Ce faisceau d'une puissance de $P = 15$ mW se propage dans le cristal selon l'axe b . L'échantillon est monté dans un cryostat *Oxford Optistat* à hélium liquide dont la température est maintenue à 3 K. Le faisceau du laser est focalisé grâce à une lentille de 150 mm de distance focale de façon à obtenir un rayon d'environ $\omega_0 = 90 \mu\text{m}$ au niveau de l'échantillon. Une autre lentille, de même distance focale, placée après le cryostat, collimate le faisceau qui est dirigé vers une photodiode-AC *New Focus 1611-AC* amplifiée (bande passante de 1 GHz). Un champ magnétique \mathbf{B} est produit dans le cryostat selon l'axe D_1 du cristal grâce à des bobines placées à l'extérieur de l'enceinte. L'échantillon est monté sur un guide d'onde radio-fréquence (RF) en cuivre d'impédance 50Ω . Lorsque l'onde circule, elle génère un champ magnétique selon l'axe b du cristal, voir figure VI.1 C) et D). Le signal de la photodiode est envoyé vers un analyseur spectral *HP E4411B*. Le signal RF excitateur est généré par ce même analyseur spectral à une puissance de -10 dBm entre 9 kHz et 1.0 GHz. Il passe dans un amplificateur de 2 W (33 dBm) avant d'être envoyé dans le guide d'onde allant au cryostat. La transmission RF est terminée par une terminaison 50Ω à l'extérieur du cryostat pour éviter toute réflexion. Des mesures à des fréquences plus élevées ont également été réalisées, visible en annexe E.1.

c) Montage écho de spin

Le montage expérimental pour la mesure d'écho de spin par diffusion Raman hétérodyne est visible sur la figure VI.1 B). Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour l'expérience précédente mis à part que différentes températures ont été utilisées au cours des mesures. Pour des températures en dessous de 2.1 K, l'échantillon est immergé dans l'hélium superfluide. Au dessus de cette température, l'échantillon est dans le gaz. Le signal RF est produit par un générateur haute stabilité *PTS-500*. Les pulses d'excitation sont créés grâce à un switch RF *Minicircuit ZASWA-2-50-DR+* connecté à un générateur de pulses TTL *Stanford Research Systems DG-645*. L'onde pulsée est amplifiée (+45 dB) en utilisant un *Minicircuit ZHL-5W-1* avant d'être envoyée dans le cryostat. La détection est réalisée par la même photodiode que précédemment. Le signal est envoyé dans une série de filtres passe-bas 450 MHz et passe-haut 400 MHz puis mélangé (*Minicircuit ZLW-2*) à un oscillateur local issu d'un second générateur RF identique au premier. Les deux générateurs sont reliés par une horloge de synchronisation à 10 MHz. Un *Merri-mac PSM-3-500B* est utilisé pour changer la phase du signal provenant de l'oscillateur local avant le mélange des ondes. Le signal mélangé est envoyé dans un filtre passe bas *Minicruit BLP-1.9* avant d'être détecté sur un oscilloscope *Tektronix TDS-754C*.

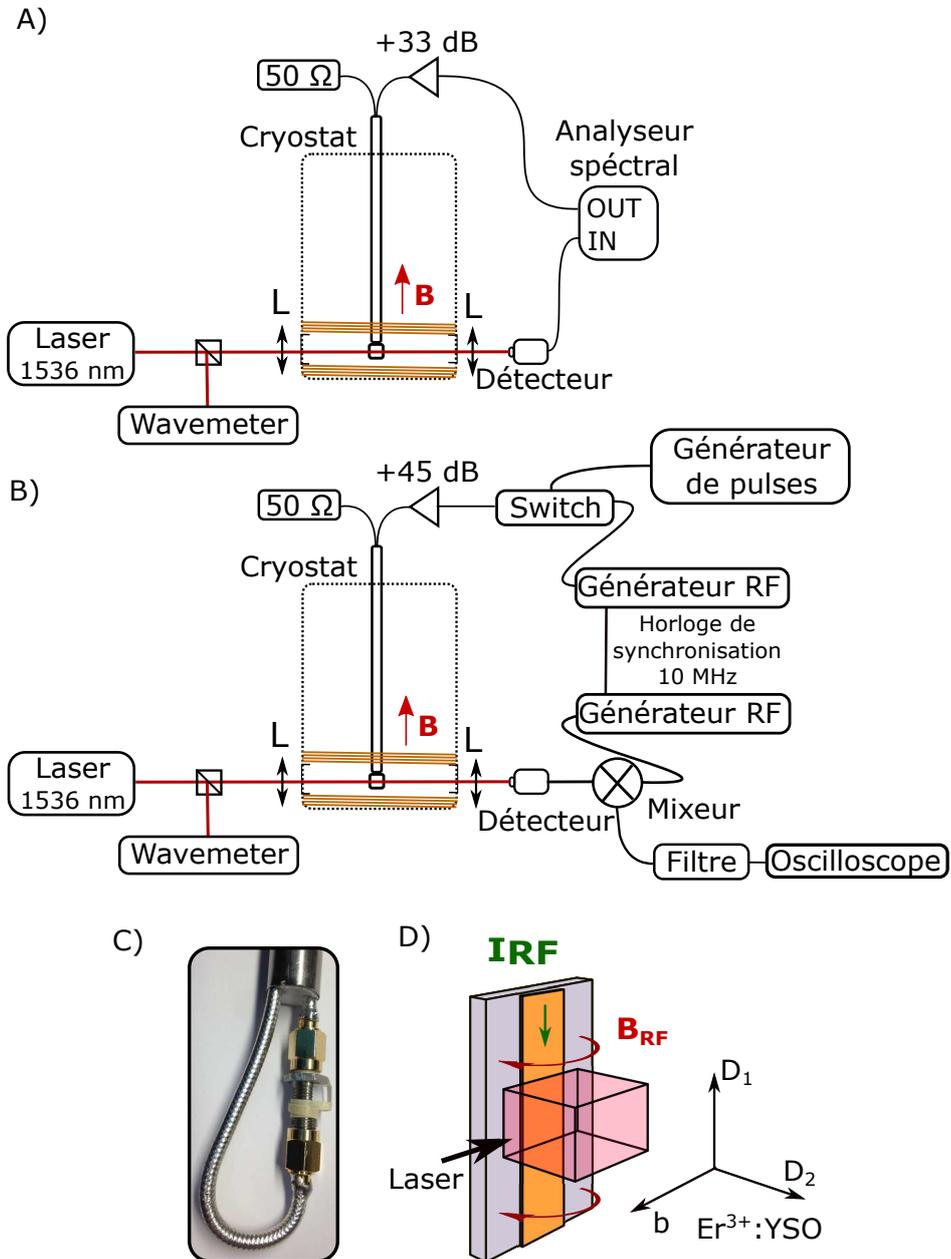


Fig. VI.1 Montage expérimental de A) Diffusion Raman hétérodyne, B) détection d'écho de spins. C) photographie et D) schéma du porte échantillon dans le cristal.

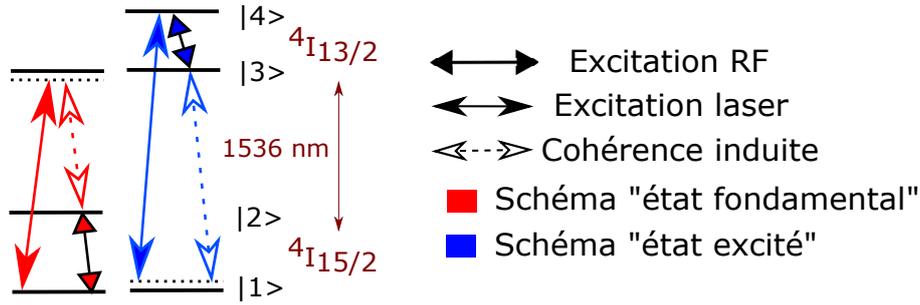


Fig. VI.2 Niveaux d'énergie de Er^{3+} et schémas de RHS dans le niveau fondamental et excité optique. Les transitions $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ et $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ représentent respectivement les transitions de spin électronique dans les niveaux ${}^4I_{15/2}(0)$ et ${}^4I_{13/2}(0)$.

VI.2.3 Détection Raman hétérodyne

Les expériences décrites ci-dessous ont été réalisées en utilisant une technique de résonance magnétique détectée optiquement (RHS), voir II.3. Comme il existe une transition de spin électronique à la fois dans l'état fondamental ${}^4I_{15/2}$ et dans l'état excité optique ${}^4I_{13/2}$, deux schémas sont possibles. Ils sont visibles figure VI.2. Du fait de facteurs g différents dans l'état fondamental et dans l'état excité, ces transitions n'ont pas les mêmes énergies. Ainsi en changeant la fréquence RF, il est possible d'avoir une résonance de spin dans l'état fondamental ou dans l'état excité optique. Le laser est résonant avec la transition optique des ions Er^{3+} dans le site 1. Son excitation continue d'une largeur spectrale d'environ 1 MHz produit un équilibre de la population entre le niveau excité optique et le niveau fondamental, voir annexe E.2. Dans le cas du schéma "fondamental", ce pompage optique induit également une différence de population entre les deux niveaux Zeeman de l'état fondamental ($|1\rangle$ et $|2\rangle$) pour la classe d'ions résonante avec le laser, ce qui rend la détection RHS plus efficace, voir section correspondante II.3. Pour le schéma "état excité", il n'y a des ions que dans un des deux niveaux de spin de l'état excité, celui résonant avec le laser. La différence de population entre $|3\rangle$ et $|4\rangle$ est donc toujours grande.

La figure VI.3 montre les spectres RHS pour des fréquences allant jusqu'à 1 GHz en fonction de l'intensité du champ magnétique selon l'axe D_1 . L'excitation RF se fait de manière continue durant cette expérience, de même que l'analyse du signal sur la photodiode. Sur la figure VI.3A), quatre lignes droites sont visibles. Elles correspondent aux transitions de spin électronique dans l'état fondamental ${}^4I_{15/2}(0)$ et dans l'état excité ${}^4I_{13/2}(0)$ des isotopes de Er^{3+} à spin nul ($I=0$) dans les deux sous-sites du site 1. En effet, le champ magnétique n'est pas tout à fait selon l'axe D_1 , ce qui rend les deux sous-sites non équivalents magnétiquement. Il est possible d'attribuer ces lignes aux différentes transitions de spin électronique connaissant l'orientation du champ magnétique et les tenseur \mathbf{g} dans ${}^4I_{15/2}(0)$ et ${}^4I_{13/2}(0)$ pour $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [68, 69]. Les fréquences de ces différentes transitions calculées à partir des Hamiltoniens de spin correspondants sont tracées sur la figure VI.3 B). Deux d'entre elles correspondent aux transitions de spin électronique dans l'état fondamental (rouge) et deux autres correspondent à celles de

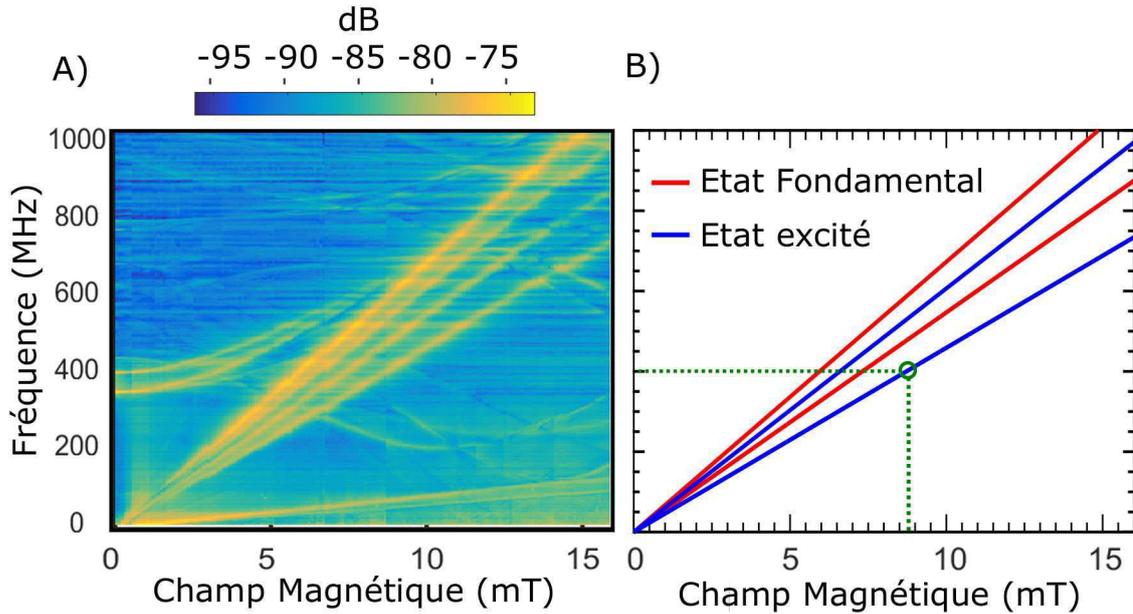


Fig. VI.3 A) Mesure RHS à 3 K de Er^{3+} dans le site 1 de Y_2SiO_5 . B) Niveaux Zeeman ajustés correspondants aux niveaux ${}^4I_{15/2}(0)$ et ${}^4I_{13/2}(0)$. Le cercle vert correspond aux conditions fréquence/champ magnétique utilisées pour la détection de l'écho de spin.

l'état excité optique (bleu). Les valeurs correspondantes des facteurs g effectifs sont de 4.75 et 3.85 (± 0.3) pour l'état fondamental et de 4.35 et 3.27 (± 0.3) pour l'état excité optique. Cela correspond à un champ magnétique de direction $\theta = 86.91 \pm 0.01^\circ$ et $\phi = 7.0 \pm 0.2^\circ$ dans le repère bD_1D_2 utilisant la même convention d'angles d'Euler que dans [69]. Les transitions de spin ont toutes des largeurs similaires, de l'ordre de 10 MHz, ce qui est proche des valeurs déjà publiées [60, 68]. Aucun élargissement de ces raies n'a été observé en fonction du champ magnétique. Ce type d'élargissement se produit lorsque les ions n'ont pas tous exactement le même facteur g , mais s'il existe une distribution de largeur Δg centrée autour de g . La raison à cela peut être la présence de défauts dans le cristal, nous y reviendrons dans la section VI.3. Sur la figure VI.3 A) il est également possible de voir d'autres structures moins prononcées dont la dépendance en champ magnétique n'est pas linéaire. Ces structures proviennent très certainement des transitions hyperfines de l'isotope ${}^{167}\text{Er}^{3+}$ ($I = 7/2$) présent à 22.9 % dans le cristal.

VI.2.4 Étude de la cohérence et de la diffusion spectrale dans l'état excité optique

Des échos de spin dans l'état excité optique ${}^4I_{13/2}(0)$ ont pu être observés en utilisant une excitation RF pulsée comme décrit dans la section c). Pour ces expériences, le champ magnétique appliqué est de 8.7 mT selon la même direction que précédemment ($\mathbf{B} \parallel D_1$). La fréquence de transition de spin électronique sur laquelle les échos sont étudiés se situe

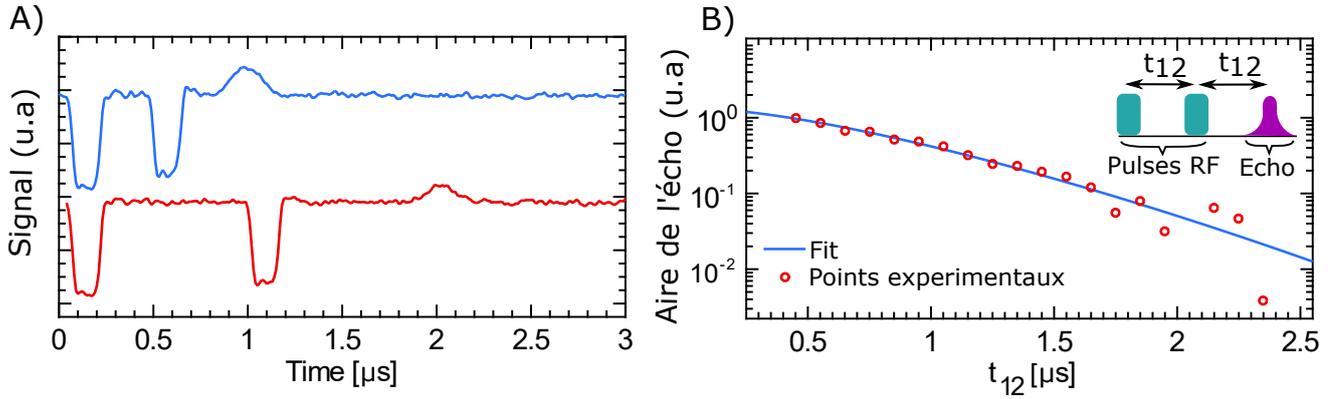


Fig. VI.4 A) Deux exemples d'échos de spin détectés optiquement dans l'état excité ${}^4I_{13/2}(0)$ pour deux délais t_{12} différents ($0.5 \mu\text{s}$ et $1 \mu\text{s}$) ($T = 1.9 \text{ K}$ et $B = 8.7 \text{ mT}$). B) Mesure de l'aire des échos (cercles) en fonction du délai t_{12} et ajustement à une fonction exponentielle étirée (ligne). L'encart montre la séquence RF utilisée.

à 400 MHz pour ce champ magnétique, correspondant au point vert sur la figure VI.3 B).

Deux exemples d'échos de spin détectés optiquement sont visibles sur la figure VI.4 A). La durée des pulses pour une intensité d'écho maximale est de 150 ns . Sur la figure, les délais entre les deux pulses sont de 450 et 950 ns . Le signal d'écho apparaît en opposition de phase par rapport aux pulses RF, ce qui est attendu pour cette séquence (voir II.2.3.a)). En faisant varier le délai t_{12} entre les pulses, il est possible de mesurer le déclin de l'aire de l'écho comme le montre la figure VI.4 B). Ce déclin est ajusté par une fonction exponentielle étirée, signature de diffusion spectrale agissant à des temps caractéristiques comparables à la durée de l'expérience³ [134]:

$$A(t_{12}) = Ae^{-(2t_{12}/T_{2e})^x}$$

Où T_{2e} est le temps de cohérence de la transition de spin $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ décrite dans la figure VI.2 et x représente le coefficient d'étirement. Le temps de cohérence extrait est $T_{2e} = 1.6 \pm 0.2 \mu\text{s}$ pour le déclin à 1.9 K montré sur la figure VI.4, ce qui correspond à une largeur homogène de 200 kHz . Le coefficient x vaut 1.4 ± 0.2 .

Aucun écho de spin n'a été observé dans l'état fondamental. Une explication à cela est donnée dans la partie discussion VI.2.5.

Pour comprendre quels sont les processus qui limitent le temps de cohérence et qui produisent la diffusion spectrale que subit le système, des mesures d'écho 3-pulses (ou écho stimulés) ont été réalisées dans les mêmes conditions que les échos 2-pulses. Le principe de cette mesure est expliqué dans le paragraphe II.2.3.c), la séquence utilisée est montrée dans la figure VI.5. Le premier pulse prépare le système dans un état cohérent de super-

3. Ce type de forme de déclin d'écho a déjà été observé au chapitre IV dans le cadre de l'étude de la cohérence des transitions de spin électronique et nucléaire de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$.

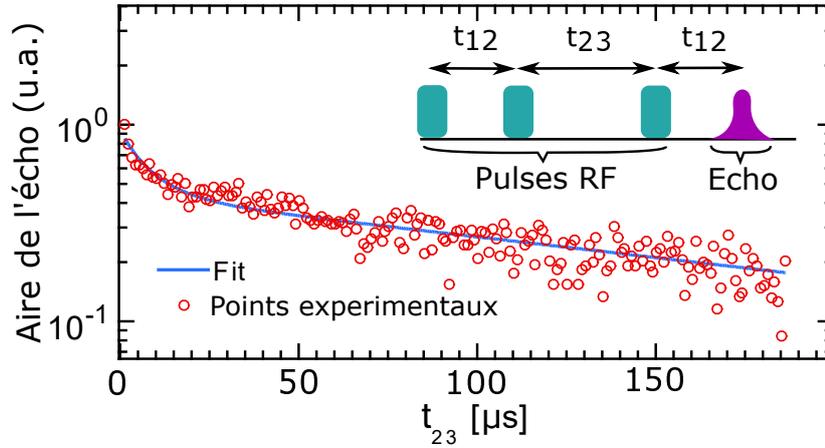


Fig. VI.5 Aire de l'écho de spin stimulé dans l'état excité ${}^4I_{13/2}(0)$ mesuré à 2.5 K (cercles) en fonction de t_{23} , délai entre le second et le troisième pulse ainsi que l'ajustement à un modèle de diffusion spectrale (ligne). L'encart montre la séquence RF utilisée.

position entre l'état fondamental et l'état excité. Après le temps t_{12} , la phase relative des différents spins a évolué en fonction de leur fréquence respective. Le second pulse transforme la composante équatoriale du moment magnétique de chaque ion en composante longitudinale, ce qui a pour effet de créer un réseau fréquentiel de population entre l'état fondamental et l'état excité. Ce réseau de population va s'effacer peu à peu en fonction de la diffusion spectrale ainsi que du temps de vie T_1 . Lorsque le troisième pulse est envoyé, un écho de spin va être généré dont l'amplitude va être fonction de la profondeur du réseau de population. Cette mesure permet donc de mesurer à la fois l'effet de la diffusion spectrale ainsi que le temps de relaxation T_{1e} de la population de la transition de spin électronique $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$. Un exemple de mesure d'écho 3-pulse en fonction du temps t_{23} avec t_{12} fixé à $0.3 \mu\text{s}$ est montré figure VI.5. Aux courts délais ($t_{23} < 30 \mu\text{s}$), le déclin de l'écho est rapide. Cela est dû à la diffusion spectrale. Le déclin exponentiel plus lent est dû à la relaxation de la population (terme en $\exp(-t_{23}/T_{1e})$).

Pour étudier les différentes contributions à la décohérence que subissent les ions Er^{3+} dans l'état excité ${}^4I_{13/2}(0)$ (appelés ions 1e), un modèle de largeur effective Γ_{eff} variable en fonction de t_{12} et t_{23} est utilisé [47] :

$$\Gamma_{\text{eff}}(t_{12}, t_{23}) = \Gamma_0 + \frac{1}{2}\Gamma_{SD}(Rt_{12} + 1 - e^{-Rt_{23}})$$

Γ_0 représente la contribution à la largeur homogène provenant des processus bien plus rapides que le temps caractéristique de l'expérience, Γ_{SD} représente la largeur à mi-hauteur de la distribution dynamique en fréquence de la transition due aux relaxations des spins environnants et R représente le taux de relaxation des spins environnants. L'amplitude

de l'écho 3-pulse s'écrit :

$$A(t_{12}, t_{23}) = A_0 e^{(-\frac{t_{23}}{T_{1e}})} e^{(-2\pi t_{12} \Gamma_{\text{eff}}(t_{12}, t_{23}))}$$

La diffusion spectrale est attribuée aux fluctuations du bain d'ions Er^{3+} dans le cristal. En effet le moment magnétique des ions Y^{3+} étant bien moins important, les fluctuations qu'ils créent sont négligeables par rapport à celles des ions Er^{3+} [47]. Plusieurs contributions différentes peuvent provenir des groupes d'ions Er^{3+} présents:

- Tout d'abord il y a la population contenue dans l'état excité optique. Cependant compte tenu du ratio entre la largeur du laser ($\Gamma_{\text{laser}} = 1$ MHz) et la largeur inhomogène de la transition optique ($\Gamma_{\text{inh,opt}} = 390$ GHz), la population des ions 1e est environ 800 fois plus petite que celle dans l'état fondamental (le calcul est effectué en annexe E.2). Il paraît donc acceptable de négliger leur contribution.
- La contributions des ions Er^{3+} dans l'état fondamental dans le site 1 (appelés ions 1g)
- La contributions des ions Er^{3+} dans l'état fondamental dans le site 2 (appelés ions 2g)

Dans les paragraphes suivant nous allons estimer la contribution à la diffusion spectrale de la part des ions 2g et 1g, et ensuite confronter nos calculs aux données expérimentales.

a) Estimation de la décohérence due aux ions 2g

Les ions 2g ont un facteur g effectif $g_{2g} \approx 14$ pour cette orientation de champ magnétique, conduisant à des relaxations spin-spin résonantes (flip-flops) importantes. La concentration en ions est la même dans les sites 1 et 2. Elle est estimée à $n = 4.7 \times 10^{17}$ ions/cm³. Le taux de flip-flop des ions 2g, $R_{\text{ff},2g}$ peut être calculé grâce à la formule [134]:

$$R_{\text{ff},2g} = \frac{2\pi(\Delta\omega_{1/2,2g-2g})^2}{\Gamma_{\text{inh,spin}}} \text{sech}\left(\frac{\mu_B g_{2g} B}{2kT}\right)^2 \quad (\text{VI.1})$$

où $\Gamma_{\text{inh,spin}}$ représente la largeur inhomogène de spin des ions 2g et $\Delta\omega_{1/2,2g-2g}$ représente la largeur dipolaire à mi-hauteur des spins 2g provoquée par l'interaction avec les autres spins 2g. On calcule $\Delta\omega_{1/2,2g-2g}$ en utilisant l'équation (I.15) :

$$\Delta\omega_{1/2,2g-2g} = \frac{2\pi^2 \mu_0 \mu_B g_{2g}^2 n}{9\sqrt{3}h}$$

On calcule $R_{\text{ff},2g} = 1.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Ce taux indique que les flip-flops des ions 2g est plus rapide que le temps caractéristique de l'expérience, qui est de l'ordre de quelques centaines de ns. La contribution dipolaire sur les ions 1e est donc partiellement réduite par effet de moyenne, ce que Mims appelle le *motional narrowing* [134]. Et on peut estimer la contribution à l'élargissement homogène des ions 2g sur les ions 1e par la formule :

$$\Gamma_{\text{ff},1e-2g} = \frac{(\Delta\omega_{1/2,1e-2g})^2}{0.56\pi R_{\text{ff},2g}}$$

où

$$\Delta\omega_{1/2,1e-2g} = \frac{2\pi^2\mu_0\mu_B g_{1e} g_{2g} n}{9\sqrt{3}h}$$

Le facteur g effectif des ions Er^{3+} dans l'état excité du site 1 vaut $g_{1e} = 3.3$ pour le sous-site étudié ici.

Du fait de la relaxation très rapide des spins 2g, la contribution $\Gamma_{\text{ff},1e-2g}$ à la largeur homogène est constante au cours de l'expérience d'écho 3-pulse, sa valeur est répertoriée dans le tableau VI.2.

b) Estimation de la décohérence due aux ions 1g

En ce qui concerne les ions 1g, dont le facteur g effectif vaut en moyenne $g_{1g} \approx 3.3$, on s'attend à ce que le taux de flip-flops soit plus petit que celui des ions 2g. Les ions 1g sont vraisemblablement ceux qui provoquent la diffusion spectrale "lente" visible sur le déclin de l'écho de spin (voir figure VI.4). Il est possible d'estimer la largeur de la distribution dynamique en fréquence des ions 1e due aux interactions dipôles-dipôles avec les ions 1g en utilisant cette formule :

$$\Gamma_{1e-1g} = \frac{\Delta\omega_{1/2,1e-1g}}{\pi} \text{sech}\left(\frac{\mu_B g_{1g} B}{2kT}\right)^2$$

Les ions 1g relaxent selon deux processus. Tout d'abord par flip-flops, dont on peut calculer le taux de la même façon que dans l'équation (VI.1), $R_{\text{ff},1g}$, ainsi que par relaxations spin-réseau (voir I.6). Pour la condition température/champ magnétique de mesure, on s'attend à ce que le processus spin-réseau prédominant soit un processus de type Orbach [122], voir I.6.2.

c) Comparaison avec l'expérience

L'extraction des informations à partir des données expérimentales est réalisée en plusieurs étapes :

- Pour chaque température, le temps de vie T_{1e} est mesuré à partir d'un déclin d'échos 3-pulses aux temps t_{23} longs. Ces valeurs sont montrées sur la figure VI.7.
- Puis l'ensemble des déclins d'échos 2- et 3-pulses sont ajustés simultanément en utilisant les modèles :

$$I(t_{23}) = I_{3p} e^{(-\frac{t_{23}}{T_{1e}})} e^{(-2t_{12}\pi(\Gamma_0 + \frac{1}{2}\Gamma_{SD}[Rt_{12} + 1 - e^{-Rt_{23}}])} \quad (\text{VI.2})$$

pour les déclins d'écho 3-pulses avec $t_{12} = 0.3 \mu\text{s}$ fixé et en utilisant les valeurs de T_{1e} déterminées précédemment, et :

$$I(t_{12}) = I_{2p} e^{(-2t_{12}\pi(\Gamma_0 + \frac{1}{2}\Gamma_{SD}Rt_{12}))} \quad (\text{VI.3})$$

pour les déclins d'écho 2-pulses avec $t_{23} = 0 \mu\text{s}$ fixé. Un ajustement est visible sur la figure VI.5 correspondant à une température de 2.5 K. D'autres ajustements sont visibles sur la figure VI.6. Ils permettent de déterminer les valeurs de Γ_0 et Γ_{SD} . Le

Γ_0	Γ_{SD}	R_{ff}	$\alpha_{O,g}$	$\Delta_{O,g}$
2.7×10^5 Hz	4.3×10^5 Hz	2.1×10^4 s ⁻¹	50×10^{10} s ⁻¹	40 K

Tableau VI.1 – Coefficients ajustés d’après les courbes expérimentales, voir le paragraphe c).

$\Gamma_{ff,1e-2g}$	Γ_{1e-1g}	$R_{ff,1g}$
6.3×10^5 Hz	4.4×10^5 Hz	1.6×10^5 s ⁻¹

Tableau VI.2 – Coefficients estimés d’après les équations de Mims [134] dans les paragraphes a) et b).

taux de relaxation total R a été ajusté sous la forme $R_{ff} + R_{O,g}$ où R_{ff} représente un taux de flip-flop et $R_{O,g}$ un taux de processus de relaxation à deux phonons de type Orbach : $R_{O,g} = \alpha_{O,g}/(e^{(\frac{\Delta_{O,g}}{T})} - 1)$, voir I.6.2. Ces valeurs sont reportées dans le tableau VI.2.

D’après les paragraphes précédents, on s’attend à ce que la largeur homogène totale soit la somme d’une contribution rapide et indépendante du temps d’évolution de la part des ions 2g (relaxations croisées très rapides) et d’une contribution plus lente de la part des ions 1g (mélange de relaxations croisées et de relaxations spin-réseau). Dans les paramètres d’ajustement, Γ_0 devrait donc être la contribution rapide des ions 2g, et Γ_{SD} la contribution des ions 1g dont le taux de relaxation est R . D’après le tableau VI.2, on remarque effectivement que les paramètres Γ_0 et $\Gamma_{ff,1e-2g}$ sont très comparables. De même pour Γ_{SD} et Γ_{1e-1g} . Seuls les paramètres R_{ff} et $R_{ff,1g}$ sont différents. Cela vient probablement du fait que les équations de Mims ne sont qu’approximatives et ne prennent pas en compte les anisotropies des facteurs g . La valeur trouvée pour $\Delta_{O,g} = 40$ K est inférieure à sa valeur théorique de 54 K [47]. Cependant, ce paramètre est souvent observé significativement inférieur à ce que l’on attend [128, 30, 90]. Ces mesures nous permettent de confirmer notre hypothèse sur les processus de décohérence agissant sur les ions 1e.

Il est possible d’expliquer la variation des valeurs de T_{1e} déterminées grâce aux déclin d’écho 3-pulses en fonction de la température, visibles figure VI.7, par la combinaison d’un processus de relaxation spin-réseau de type Orbach combiné à la relaxation optique du niveau $^4I_{13/2}(0)$, voir annexe E.3. Aux plus basses températures, T_{1e} atteint 1.2 ms, limité par l’émission et l’absorption due à l’excitation laser continue pendant la séquence d’écho. Dans une configuration dans laquelle le laser aurait été pulsé, le T_{1e} aurait été limité par $T_{1,opt} = 11.4$ ms [48].

La figure VI.7 montre également les valeurs de T_{2e} ajustées pour chaque déclin d’écho 2-pulses à différentes températures. Indépendamment, une estimation de T_{2e} a également été calculée à partir des paramètres ajustés de diffusion spectrale selon la formule [47]:

$$T_{2e} = \frac{2\Gamma_0}{\Gamma_{SD}R} \times \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\Gamma_{SD}R}{\pi\Gamma_0^2}}\right) \quad (\text{VI.4})$$

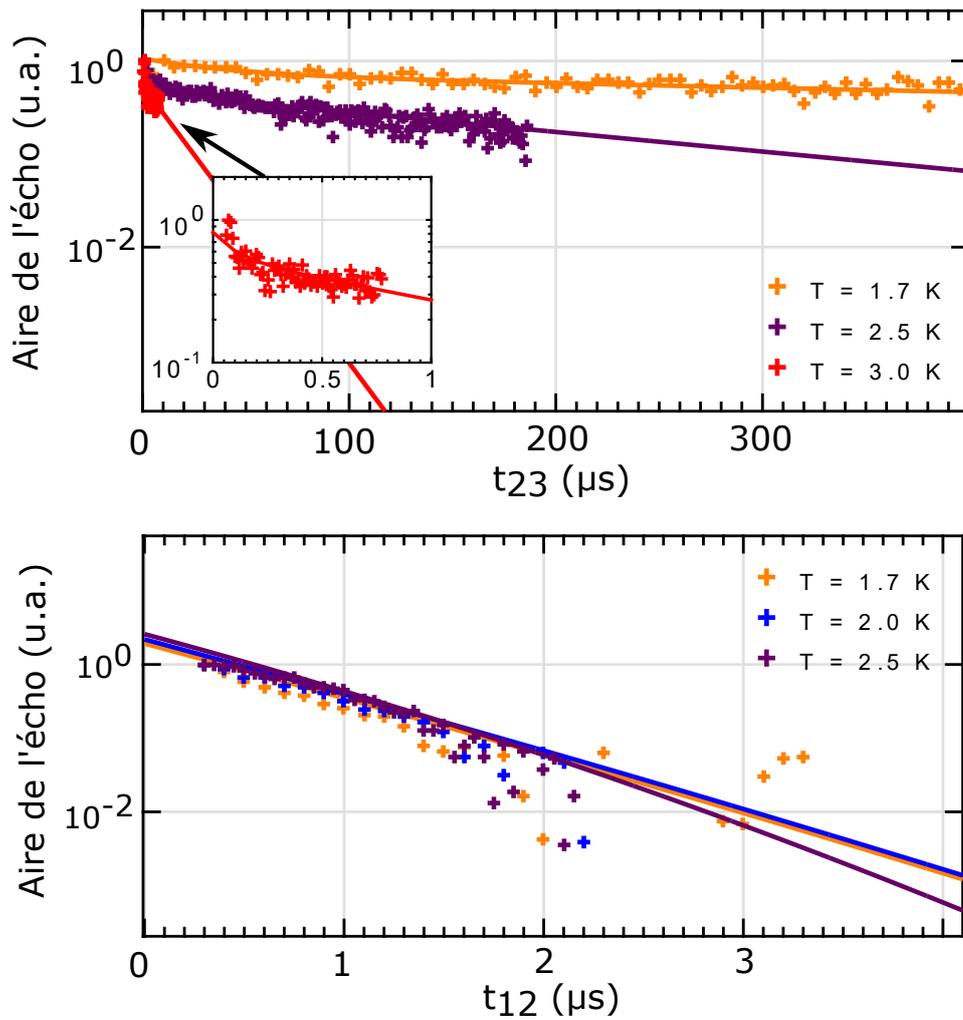


Fig. VI.6 Exemples d'ajustements de déclin d'échos 3-pulses (haut) en utilisant l'équation (VI.2) et d'échos 2-pulses (bas) en utilisant l'équation (VI.3) à différentes températures.

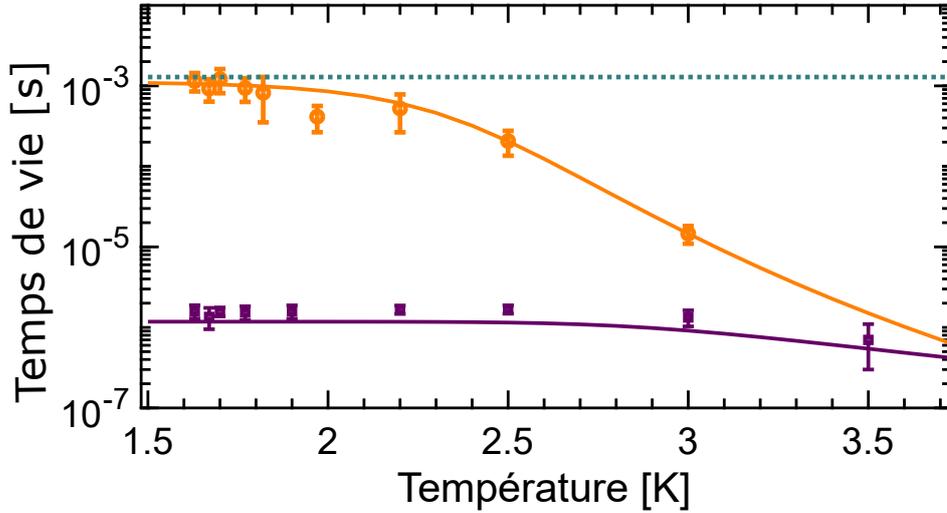


Fig. VI.7 Temps de cohérence T_{2e} (carrés violets) et temps de vie T_{1e} (ronds oranges) déterminés à partir des données expérimentales. Ligne violette : calcul de T_{2e} à partir de l'équation (VI.4) et des paramètres déterminés par l'ajustement aux mesures d'échos 2- et 3-pulses. Ligne orange : ajustement des données aux processus spin-réseau (voir annexe E.3). Ligne verte pointillée : temps de relaxation par émission stimulée (voir annexe E.4).

Le bon accord entre les valeurs expérimentales ainsi que les valeurs théoriques calculées avec la formule (VI.4) apportent une confirmation supplémentaire de l'interprétation des relaxations de populations, ainsi que les processus de déphasage envisagés précédemment.

VI.2.5 Discussion

D'après l'étude précédente, les processus de décohérence dominants agissant sur les ions dans l'état excité optique sont les relaxations des spins des ions Er^{3+} dans le niveau fondamental. Ces relaxations correspondent à la fois à des relaxations spin-spin et des relaxations spin-réseau. En baissant la température, les processus spin-réseau de type Orbach diminuent rapidement car leur dépendance en température est en $\exp(-\Delta_{O,g}/T)$. Le taux de relaxation des processus spin-spin (flip-flops) diminue d'un facteur $\text{sech}(g_g \mu_B B / 2k_B T)^2$, correspondant à la distribution de type Boltzmann dans les niveaux d'énergies. On s'attend donc à ce que la décohérence soit fortement réduite aux basses températures. Par exemple, considérant un champ magnétique de 50 mT dans la même direction que précédemment, la fréquence de spin électronique dans le niveau excité serait de l'ordre de 2 GHz. Ces conditions sont compatibles avec l'utilisation de circuits supraconducteurs dans le cadre d'une transduction de qubit micro-onde/optique. Pour une température de 20 mK, la décohérence proviendra majoritairement des ions 1g car les spins 2g seraient totalement polarisés dû à leur grand g effectif (ratio de population calculé de 8×10^{-6} entre $|2\rangle$ et $|1\rangle$ pour le site 2). Il est possible d'extrapoler le taux de flip-flop des spins 1g à 20 mK en multipliant sa valeur mesurée à 2 K avec champ de 8.7 mT par un facteur ≈ 350 ($= \text{sech}(\frac{g\mu_B \times 0.0087}{2k \times 2})^2 / \text{sech}(\frac{g\mu_B \times 0.05}{2k \times 0.02})^2$). On peut estimer dans ces conditions le

temps de cohérence de spin électronique des ions 1e, T_{2e} , en utilisant les paramètres de fit déterminés précédemment ainsi que l'équation [134]:

$$T_{2e} = \frac{1.41}{\sqrt{R_{ff,1g1g}\Gamma_{1g1g}}}$$

Cette équation provient du modèle de Mims pour évaluer le temps de cohérence d'un système lorsque la perturbation se fait par des relaxations dont le temps caractéristique est plus lent que le temps d'évolution du système. On évalue alors un temps de cohérence de $T_{2e} \approx 1.8$ ms, ce qui nous approche des temps caractéristiques où l'on pourrait voir l'effet des ions Y^{3+} [47].

Les ions 1g, quant à eux, subissent une décohérence rapide même aux plus basses températures. En effet, aux très basses températures, à l'équilibre thermique, tous les spins sont polarisés dans l'état de plus basse énergie $|1\rangle$. Lorsque quelques spins sont excités dans l'état $|2\rangle$ par l'application d'un pulse micro-onde, ces spins vont voir un grand nombre de spins voisins dans l'état $|1\rangle$ avec lesquels ils peuvent relaxer. On s'attend donc à ce que le temps de cohérence soit limité par $T_{1g} < 50 \mu s$ ($= 1/R_{ff}$). De plus, on s'attend également à ce qu'un pulse π durant une séquence d'écho apporte du déphasage par phénomène d'ISD, réduisant T_{2g} à approximativement $1 \mu s$, indépendamment de la température, voir annexe E.4. Ces considérations peuvent expliquer pourquoi il n'a pas été possible d'observer d'écho de spin pour les ions 1g pour les mêmes conditions que pour les ions 1e. De plus, notre analyse est en accord avec les valeurs mesurées de $T_{2g} = 5.6 \mu s$ à 30 mK pour un champ magnétique dans une autre orientation [67].

VI.2.6 Conclusions

Pour la première fois, un écho de spin dans l'état excité optique d'un ion de terre rare a été observé dans un cristal de $Er^{3+}:Y_2SiO_5$. Des séquences d'écho 2- et 3-pulses ont permis de mesurer des temps de cohérence allant jusqu'à $1.6 \mu s$, ainsi que d'étudier les mécanismes de décohérence agissant sur les spins actifs du système. Ces analyses suggèrent qu'en abaissant la température, le temps de cohérence pourrait atteindre des valeurs de l'ordre de la milliseconde dans l'état excité tandis que la cohérence resterait limitée à quelques μs dans l'état fondamental.

L'utilisation des transitions de spin électronique dans l'état excité permet de "protéger" en quelque sorte les spins actifs des spins spectateurs. Cette protection de la cohérence pourrait être utile pour certaines applications telles que la conversion micro-onde/optique d'états quantiques, d'autant plus qu'il est possible de trouver des fréquences compatibles avec des circuits supraconducteurs à des champs magnétiques convenables à leur utilisation.

VI.3 Effet du désordre sur les largeurs des raies optiques et de spin dans $Er^{3+}, Sc^{3+}:Y_2SiO_5$

Les résultats présentés dans cette section proviennent d'un travail collaboratif avec C.W Thiel et R.L Cone de Montana State University, USA et J. Dajczgewand, A. Louchet-

Chauvet et T. Chanelière du Laboratoire Aimé Cotton, Orsay, France. Les mesures de RPE ont été réalisées à l'IRCP, et les mesures optiques aux USA et à Orsay.

Dans la section précédente nous avons vu qu'une solution pour limiter les relaxations croisées ions actifs et les ions spectateurs est de travailler dans l'état excité optique. En effet, les transitions de spin électronique n'étant pas de même énergie dans l'état fondamental et dans l'état excité, les transitions de spin des ions actifs et des ions spectateurs ne sont pas résonantes.

Une autre approche qui pourrait permettre de limiter les relaxations croisées serait d'augmenter les largeurs inhomogènes des transitions de spin. En effet, nous avons vu dans le chapitre I que le taux de relaxations croisées au sein d'un même groupe de spins A peut se calculer ainsi [135, 47] :

$$R_{\text{ff},A} = \frac{2\pi(\Delta\omega_{1/2,A-A})^2}{\Gamma_{inh,spin,A}} \text{sech}\left(\frac{\mu_B g_A B}{2k_B T}\right)^2$$

Dans cette équation, $\Gamma_{inh,spin,A}$ représente la largeur inhomogène de spin des ions A et $\Delta\omega_{1/2,A-A}$ représente la largeur dipolaire à mi-hauteur des spins A provoquée par l'interaction avec d'autres spins A (voir équation (I.15)).

Il serait donc très utile d'avoir un contrôle de la largeur inhomogène des raies de spin afin de contrôler les relaxations croisées entre les ions. Il serait également intéressant d'avoir un contrôle sur les largeurs inhomogènes optiques, et notamment du rapport entre la largeur inhomogène et la largeur homogène (Γ_{inh}/Γ_h). En effet, ce rapport est déterminant dans le calcul de la bande passante maximale d'une mémoire quantique pour la lumière utilisant un protocole de stockage tel que l'AFC (*Atomic Frequency Comb*) [22, 31]. Le contrôle de la largeur inhomogène peut également être utile pour des applications d'analyse spectrale de signaux radiofréquences [221]. Par exemple, en modulant la fréquence d'une onde lumineuse monochromatique par un signal radio-fréquence⁴, il est possible d'imprimer le spectre d'un signal RF dans le massif inhomogène de la raie optique de l'ion de terre rare par creusement de trou spectral (voir II.1.6). Un scan du laser le long de cette raie d'absorption suffit alors à lire le spectre du signal RF [222]. Dans le cas de $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ la largeur inhomogène est relativement petite. Elle vaut typiquement 0.5 GHz [64] (cette valeur varie en fonction de la concentration et des conditions de croissance [118]), ce qui limite la bande passante pour l'AFC ou bien pour un analyseur spectral. Pour cette application, il serait donc également intéressant d'augmenter Γ_{inh} .

Nous avons vu dans le chapitre I (voir I.5.3) que les largeurs inhomogènes des transitions optiques et de spin des ions de terres rares dépendent de différents paramètres. Elles dépendent notamment de la quantité de défauts présents dans la matrice cristalline. On s'attend à ce que l'ajout de désordre dans le cristal augmente les inhomogénéités locales du champ cristallin, et de ce fait, augmente les largeurs inhomogènes des ions de terres rares.

4. Cette opération peut être réalisée par un modulateur Mach Zehnder.

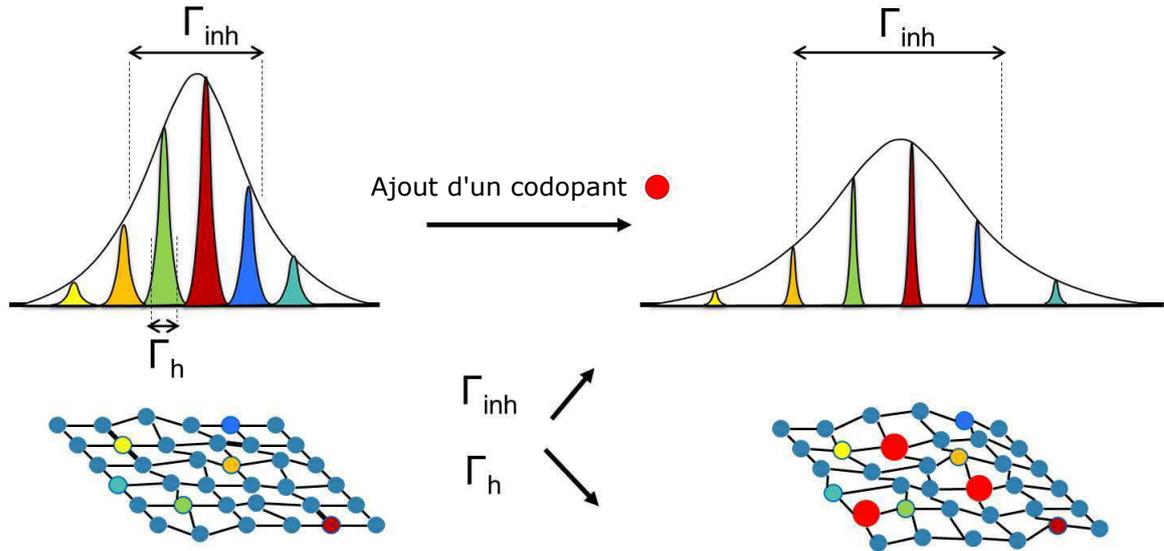


Fig. VI.8 Schéma explicatif de l'effet attendu à l'ajout de désordre dans un cristal.

L'introduction de désordre dans un cristal pourrait donc avoir un double effet : *augmenter les largeurs inhomogènes et réduire les largeurs homogènes*, comme le montre la figure VI.8.

Certains résultats présents dans la littérature montrent qu'il est possible d'élargir les raies optiques de Er^{3+} dans Y_2SiO_5 de 0.5 à 10 GHz en codopant le cristal avec des ions Eu^{3+} à des concentrations de l'ordre du pourcent [223]. En effet, l'introduction d'un ion ayant un rayon ionique plus élevé que Y^{3+} tel que Eu^{3+} va induire des contraintes distribuées dans le cristal qui vont être ressenties par les ions Er^{3+} présents dans la matrice. L'effet du codopage avec Eu^{3+} montre également une réduction importante de la diffusion spectrale, notamment aux bas champs magnétiques [48]. Pour un champ magnétique de 0.5 T, le matériau co-dopé à l' Eu^{3+} montre une largeur homogène plus étroite d'un ordre de grandeur par rapport au matériau non co-dopé.

L'objet de cette section est d'étudier l'ajout de Sc^{3+} comme co-dopant dans un cristal de $Er^{3+}:Y_2SiO_5$. L'effet des ions Sc^{3+} sur la largeur des raies des ions Er^{3+} est étudié par spectroscopie RPE et spectroscopie haute résolution optique. L'ion Sc^{3+} possède un rayon ionique bien plus petit que Y^{3+} (0.87 Å pour Sc^{3+} contre 1.032 pour Y^{3+} Å [96]). On peut s'attendre à ce que son effet de déformation de la structure cristalline soit différent de Eu^{3+} , qui a un rayon ionique plus grand que Y^{3+} . De plus, Sc^{3+} n'a pas de transition optique qui pourrait interagir avec celles des ions Er^{3+} . Il a déjà été montré que l'ajout de Sc^{3+} dans $Eu^{3+}:Y_2O_3$ introduit un désordre qui peut se voir sur les largeurs inhomogènes de Eu^{3+} sans effet sur les largeurs homogènes [224]. Dans le cas de ce cristal, le co-dopage aux ions Sc^{3+} introduit donc un désordre statique, et non dynamique. Notre étude porte ici sur l'ion Er^{3+} qui est un ion paramagnétique, et donc plus sensible aux fluctuations

dynamiques de champ magnétique. Il est envisageable que l'ion Sc^{3+} , qui possède un unique isotope stable $^{45}\text{Sc}^{3+}$ dont le spin nucléaire est $I=7/2$ ($\mu = 4.76 \mu_N$), puisse perturber les ions Er^{3+} .

VI.3.1 Conditions expérimentales

a) Matériau

L'échantillon utilisé pour cette étude est issu d'un cristal de Y_2SiO_5 dopé nominalemment à 0.003 % atomique (30 ppm) à l'erbium et à 1% atomique au scandium dont la croissance a été faite par la méthode de Czochralski. L'échantillon est taillé selon les axes b , D_1 et D_2 avec une incertitude de l'ordre du degré. La plupart des mesures ont été faites sur les ions Er^{3+} dans le site 1, le site majoritairement étudié pour les technologies quantiques.

b) Spectroscopie RPE

Les mesures de résonance paramagnétique électronique ont été réalisées à 7 K avec un spectromètre *Brucker ELEXSYS* possédant une sonde *Super High Sensitivity* dans une cavité bande X (9.5 GHz). Le champ magnétique \mathbf{B} est placé dans le plan D_1D_2 .

c) Spectroscopie Optique

Les largeurs inhomogènes des raies optiques ont été mesurées grâce à des spectres de transmission en utilisant une source de bande spectrale large amplifiée par une fibre dopée erbium. La propagation de la lumière est selon l'axe b . La polarisation de la lumière est réglée telle que $\mathbf{E} \parallel D_2$. Le signal transmis est dirigé dans un analyseur de spectre optique *ANDO AQ6317B* de résolution 2 GHz. Le cristal est placé dans un cryostat à hélium liquide *Janis Research* à 1.8 K.

Pour les mesures de dynamique, le cristal est placé dans un cryostat à hélium liquide *Janis Research* maintenu à 1.7 K dans lequel une bobine supraconductrice peut générer un champ magnétique entre 0 et 3 T. Le champ magnétique est dirigé à 5° de l'axe D_2 dans le plan D_1D_2 . Dans cette orientation, les ions Er^{3+} dans le site 1 possèdent un g effectif valant $g_1 = 11$ et, dans le site 2, $g_2 = 4.1$. La source de lumière est un laser fibré *NKT Koheras* amplifié à 100 mW. Le faisceau est focalisé dans l'échantillon et passe deux fois au travers afin d'augmenter la longueur effective de l'échantillon, et donc d'augmenter la profondeur optique. Les pulses sont générés en utilisant un modulateur acousto-optique contrôlé par un générateur de fonction *Tektronix AWG520*.

VI.3.2 Élargissement inhomogène des raies RPE

La figure VI.9 montre un spectre RPE de l'échantillon $\text{Er}^{3+}, \text{Sc}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ pour \mathbf{B} proche de l'axe D_1 dans le plan D_1D_2 . En comparaison, le spectre d'un échantillon de Y_2SiO_5 dopé à 50 ppm en Er^{3+} non co-dopé (c'est-à-dire sans Sc^{3+}) est également montré. Pour ce dernier spectre, la direction du champ magnétique est légèrement différente, ce qui explique que les raies n'apparaissent pas exactement au même champ magnétique. Les deux raies intenses visibles à 112 et 134 mT pour $\text{Er}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$, et 126 et 149 mT pour

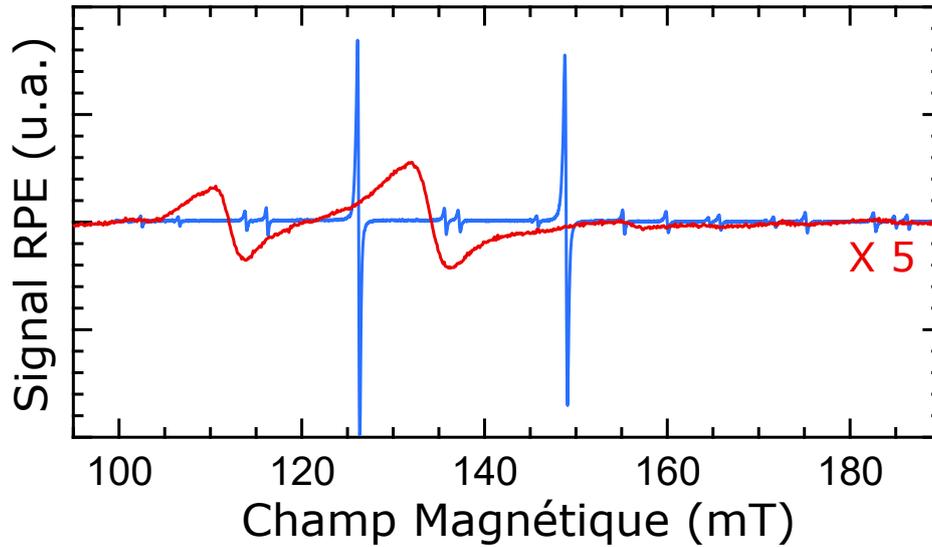


Fig. VI.9 Spectre RPE de Er^{3+} dans le site 1 de Y_2SiO_5 . Bleu : échantillon dopé à 50 ppm en Er^{3+} . Rouge : échantillon dopé à 30 ppm en Er^{3+} et 1% en Sc^{3+} . La température est de 7 K et la direction du champ magnétique est proche de D_1 .

l'échantillon Er^{3+} seul correspondent aux deux sous-sites du site 1, confirmant que le champ magnétique est légèrement désaxé par rapport au plan D_1D_2 . Ces raies correspondent aux isotopes $I = 0$ de Er^{3+} . Des raies de plus faible intensité sont également visibles sur l'échantillon $Er^{3+}:Y_2SiO_5$. Elles correspondent à l'isotope $^{167}Er^{3+}$ ($I = 7/2$) [68]. Les raies RPE de l'échantillon co-dopé au Sc^{3+} sont beaucoup plus larges que celles de l'échantillon non co-dopé. Le signal est également bien plus faible. Cela est dû au fait que la concentration en Er^{3+} est plus petite (30 ppm nominal pour l'échantillon co-dopé, 50 ppm nominal pour l'échantillon non codopé). Ce sont les raisons pour lesquelles les raies des $^{167}Er^{3+}$ ne sont pas visibles. La largeur des raies RPE mesurées dans ce spectre sont de 0.3 mT (20 MHz) pour l'échantillon $Er^{3+}:Y_2SiO_5$ et de 4 mT (270 MHz) pour l'échantillon $Er^{3+}, Sc^{3+}:Y_2SiO_5$. Ces raies sont élargies de manière inhomogène dans les deux échantillons pour cette température : la largeur homogène des ions Er^{3+} dans les mêmes conditions pour un échantillon 50 ppm $Er^{3+}:Y_2SiO_5$ est environ de 1 MHz ($T_2 \approx 0.3 \mu s$ à 6 K [67]).

Les largeurs des raies RPE des deux échantillons ont été mesurées pour différentes orientations de champ magnétique dans le plan D_1D_2 . Pour l'échantillon $Er^{3+}:Y_2SiO_5$ les largeurs varient entre 0.07 mT (4.5 MHz) et 1.1 mT (73 MHz). La résolution du spectromètre est estimée à 0.05 mT (3.2 MHz). Pour l'échantillon $Er^{3+}, Sc^{3+}:Y_2SiO_5$ elles varient entre 0.6 mT (40 MHz) et 8.4 mT (560 MHz). Il est peu probable que cette grande différence soit due au fait que les échantillons aient des concentrations en Er^{3+} différentes. Cet élargissement est donc l'effet du scandium.

Lorsque le champ magnétique tourne dans le plan D_1D_2 , le facteur g effectif de Er^{3+}

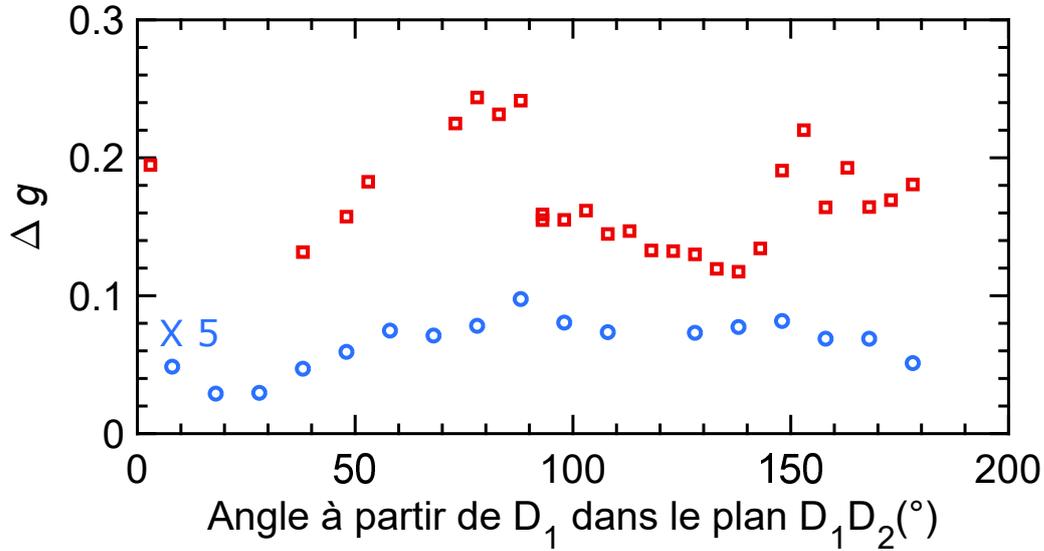


Fig. VI.10 Variations de la largeur des raies RPE des échantillons $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ (ronds bleus) et $\text{Er}^{3+},\text{Sc}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ (carrés rouges) en fonction de l'angle du champ magnétique dans le plan D_1D_2 .

dans le site 1, que l'on notera g , couvre des valeurs entre 1.5 et 12. Il est possible d'étudier la largeur des raies en terme de distribution de g . La largeur de cette distribution sera notée Δg . On peut alors écrire :

$$\Delta g = h\nu_0 \frac{\Delta B}{\mu_B B^2}$$

où ν_0 représente la fréquence de la cavité RPE, ΔB est la largeur de la raie sur le spectre RPE et B est l'intensité du champ magnétique au centre de la raie RPE. La figure VI.10 montre la variation de Δg dans le plan D_1D_2 pour Er^{3+} dans le site 1 dans les deux échantillons. Nous pouvons voir que les valeurs de Δg varient en fonction de l'orientation du champ magnétique dans ce plan. Les variations angulaires sont relativement identiques dans les deux échantillons, cependant les valeurs de Δg sont 10 fois plus élevées dans l'échantillon contenant le scandium. On pourrait donc s'attendre à ce que l'effet de réduction des flip-flops soit lui aussi dépendant de la direction du champ magnétique, et qu'il soit maximum pour $\mathbf{B} \parallel D_2$ où Δg est le plus grand, car $\Gamma_{inh,spin}$ serait maximal.

Une analyse plus poussée de la dépendance angulaire de la largeur des raies est décrite dans l'annexe F.1. Cette analyse suggère que la largeur des raies de spin électronique de Er^{3+} ne peut pas être décrite seulement par une distribution du facteur g . D'autres contributions indépendantes du champ magnétique semblent être présentes. Une de ces contributions pourrait provenir d'interactions spin-spin entre ions Er^{3+} . Comme la RPE travaille à énergie $\mu_B g B$ constante, cette technique ne permet pas d'étudier l'évolution de la largeur des raies en fonction de l'intensité du champ magnétique pour une orientation donnée. Cette mesure permettrait de pouvoir chiffrer la proportion de la largeur inhomo-

gène provenant de la distribution en g effectifs, et des autres contributions. Il serait alors possible de prédire le comportement des raies sous n'importe quelle orientation de champ, et donc de trouver les directions optimales pour réduire les processus de flip-flop.

VI.3.3 Élargissement inhomogène des raies optiques

Ces mesures ont été effectuées par J. Dajczgeward d, T. Chanelière et A. Louchet-Chauvet.

La mesure d'absorption haute résolution de la transition optique ${}^4I_{15/2}(0) \leftrightarrow {}^4I_{13/2}(0)$ de Er^{3+} dans le site 1 dans l'échantillon dopé au scandium est montrée figure VI.11 (courbe rouge). La largeur inhomogène, de 25 GHz, est bien plus grande que celle d'un cristal non co-dopé. La courbe bleue montre l'absorption d'un cristal (0.005%) $Er^{3+}:Y_2SiO_5$, la largeur inhomogène est de 0.39 GHz pour un coefficient d'absorption maximal de 8 cm^{-1} [64]. L'ajout de 1 % de Sc^{3+} multiplie donc par plus de 60 fois la largeur de la raie optique, ce qui offre une bande passante spectrale importante pour des applications en tant que mémoire quantique ou d'analyse spectrale. Malgré ce grand élargissement, la raie garde une forme lorentzienne (courbe noire pointillée) ce qui indique que l'élargissement est dû à des défauts ponctuels présents à basse concentration dans le cristal [119]. Cet élargissement de la raie optique est donc attribué à des contraintes statiques introduites par la distribution aléatoire en ions Sc^{3+} dans le cristal. L'effet d'élargissement du Sc^{3+} est bien supérieur à celui de Eu^{3+} . En effet, l'ajout d'un codopage de 1% en Eu^{3+} élargit la raie optique de Er^{3+} à 11 GHz [223], contre 25 GHz avec 1 % de Sc^{3+} . Il est possible d'interpréter cela en comparant la différence de rayon ionique par rapport à Y^{3+} . Sc^{3+} a un rayon ionique de 0.870 Å, soit 15.7 % inférieur à celui de Y^{3+} de 1.032 Å, tandis que Eu^{3+} a un rayon ionique 5.6 % plus grand que Y^{3+} (1.09 Å) [96]. Cela explique également pourquoi Er^{3+} a peu d'effet sur les largeurs inhomogènes à basse concentration, son rayon ionique de 1.021 Å étant très voisin ce celui de Y^{3+} . Il est important d'ajouter que les conditions de croissance peuvent également avoir beaucoup d'impact sur les largeurs inhomogènes des ions de terre rares [50, 118].

L'élargissement de la raie est également accompagné d'une forte réduction de l'absorption. Le coefficient d'absorption maximal de la raie optique de l'échantillon (0.003%) Er^{3+} , (1%) $Sc^{3+}:Y_2SiO_5$ est de $\alpha_{max} = 0.14 \text{ cm}^{-1}$ alors qu'il est de $\alpha_{max} = 8 \text{ cm}^{-1}$ dans (0.005%) $Er^{3+}:Y_2SiO_5$ [64]. La différence de l'aire totale entre les deux raies est en accord avec la différence de concentration en Er^{3+} dans les deux échantillons. La force d'oscillateur de Er^{3+} n'est donc pas changée par l'ajout de Sc^{3+} .

On remarque également que la raie optique de l'échantillon co-dopé par des ions Sc^{3+} est décalée vers les hautes fréquences de 9.1 GHz par rapport à la raie de l'échantillon non co-dopé. Pour mesurer précisément ce décalage, les deux échantillons sont montés ensemble dans le cryostat afin d'effectuer la mesure d'absorption en même temps. Le faisceau laser utilisé est séparé en deux afin de passer à travers les deux échantillons et de mesurer les deux signaux transmis en même temps. Sc^{3+} a un effet de décalage vers les hautes fréquences, tandis que Eu^{3+} décale la raie vers les basses fréquences (-3.0 GHz pour 1% de Eu^{3+} [223]), ce qui est dû au fait que le rayon de Sc^{3+} est plus petit que Y^{3+}

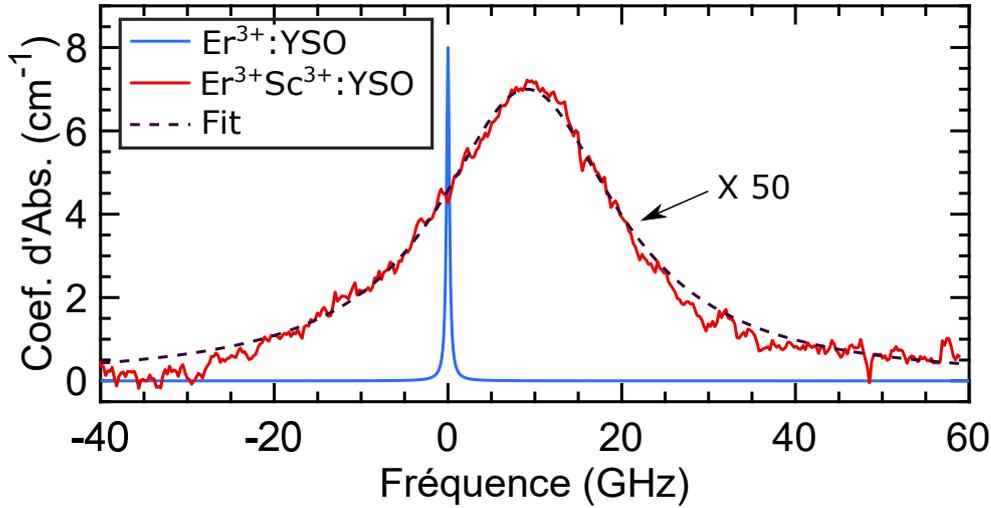


Fig. VI.11 Spectres d'absorption de la transition ${}^4I_{15/2}(0) \leftrightarrow {}^4I_{13/2}(0)$ de Er^{3+} dans le site 1 à $T = 1.8$ K de $(0.005\%)Er^{3+}:Y_2SiO_5$ (bleu) et $(0.003\%)Er^{3+}, (1\%)Sc^{3+}:Y_2SiO_5$ (données : rouge, et ajustement : ligne pointillée noire). La polarisation de la lumière est selon D_2 et la propagation selon b .

alors que Eu^{3+} est plus grand. Ces valeurs de décalage de raies sont proportionnelles aux valeurs d'élargissement, ce qui indique que ces deux paramètres sont liés aux différences de rayon ionique par rapport à Y^{3+} . Des mesures ont également été réalisées dans le site 2, et montrent un décalage de $+3.0$ GHz pour une largeur inhomogène de 15 GHz. Dans le cas de Eu^{3+} , le décalage est de -0.9 GHz et la largeur est de 6 GHz. Le site 2 a donc l'air moins sensible aux effets de champ cristallins que le site 1. Ceci est en accord avec le fait que les niveaux de champs cristallins sont plus proches les uns des autres dans le site 2 [64].

Si l'on regarde ces mesures et celles de RPE présentées section VI.3.2, nous voyons qu'il y a dans tous les cas un élargissement conséquent des raies que l'on attribue aux contraintes apportées par la substitution de certains ions Y^{3+} par des ions Sc^{3+} , dont le rayon ionique est très différent. Cependant l'élargissement est plus conséquent que pour les raies optiques que les raies de spin ($\times 60$ contre $\times 13.5$ approximativement). Cette propriété d'élargissement important dans le domaine optique est particulièrement intéressante pour avoir une grande bande passante. Cependant cet élargissement s'accompagne d'une diminution importante de la profondeur optique. Pour des applications telles que des mémoires optiques, cela peut être problématique car l'efficacité de la mémoire dépend de la profondeur des trous spectraux que l'on peut creuser. Cela peut également être problématique pour l'analyse spectrale de signaux radio-fréquence, car la dynamique est réduite. Là encore un compromis est à trouver.

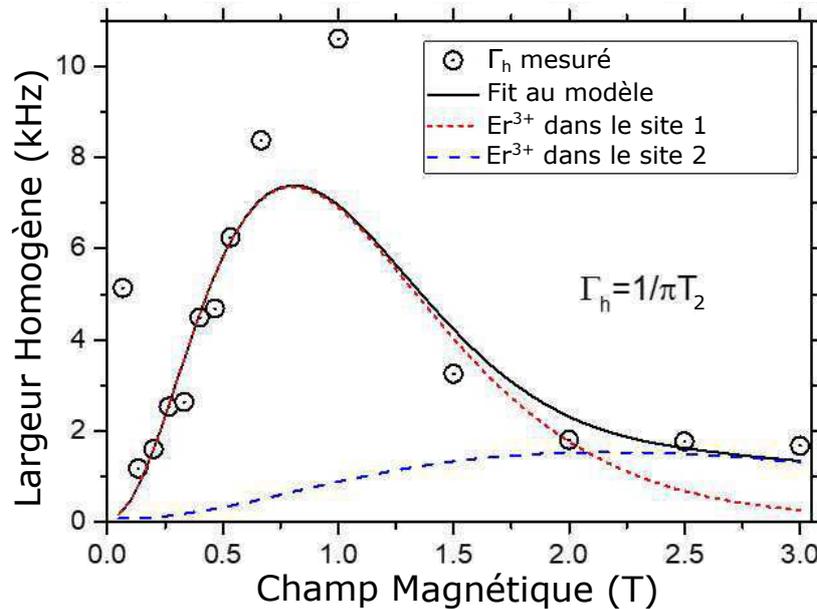


Fig. VI.12 Largeur homogène Γ_h calculée à partir des données expérimentales de T_2 (cercles noirs) et l'ajustement à ces données du modèle de diffusion spectral (pour $B > 200$ mT) décrit dans l'annexe F.2 (ligne noire). Les différentes contributions à la largeur homogène totale des ions dans les deux sites de Y_2SiO_5 sont également montrées (lignes pontillées rouges et bleues).

VI.3.4 Impact sur la cohérence optique

Ces mesures ont été réalisées par C.W. Thiel et R.L. Cone.

Des études précédentes ont montré que l'ajout d'un co-dopant pour élargir les raies pouvait réduire significativement la diffusion spectrale [48]. Dans cette partie, l'effet du co-dopage par des ions Sc^{3+} sur la cohérence optique des ions Er^{3+} est étudié. Pour cela, le temps de cohérence optique T_2 est mesuré par écho de photons en fonction de la température. Les variations de la largeur homogène, calculée $1/\pi T_2$, sont montrées figure VI.12. Aux champs magnétiques très faibles (en dessous de 200 mT), la largeur homogène diminue fortement avec le champ magnétique pour arriver à un minimum vers 200 mT. Puis, lorsque le champ magnétique continue à augmenter, la largeur homogène subit une augmentation jusqu'à atteindre 10.7 kHz à 1 T. Aux champs magnétiques supérieurs à 1 T, la largeur homogène diminue progressivement jusqu'à environ 1.8 kHz à 3 T. Ce type de variation de la largeur homogène en fonction du champ magnétique appliqué a déjà été observé dans $Er^{3+}:Y_2SiO_5$ [207] ainsi que dans d'autres terres rares paramagnétiques dans d'autres matrices [31, 90].

a) Explication qualitative des variations de Γ_h

Les variations de la largeur homogène peuvent s'expliquer de manière qualitative en analysant les différents processus pouvant apporter de la décohérence. Comme nous l'avons déjà vu plusieurs fois dans ce manuscrit, la largeur homogène peut s'écrire ainsi :

$$\Gamma_h = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{\pi 2T_1} + \Gamma_\phi \quad (\text{VI.5})$$

Avec T_1 représentant le temps de vie de la transition, et Γ_ϕ la contribution des processus de déphasage à la largeur homogène.

Les processus que nous allons considérer ici sont :

- Les relaxations spin-spin entre ions Er^{3+} (flip-flops)
- Les relaxations spin-réseau

Les relaxations des ions Y^{3+} sont négligées pour des raisons que nous avons déjà évoquées dans les chapitres IV et V. Les deux processus énumérés sont susceptibles d'intervenir dans les deux termes présents dans l'équation (VI.5). Pour l'instant, nous n'allons pas chercher à savoir quel terme domine, ni quel site des ions Er^{3+} crée la majeure partie de la diffusion spectrale.

Le déclin rapide de la largeur homogène à très bas champ magnétique est attribué à la réduction des interactions spin-spin entre les ions Er^{3+} . En effet, si l'on suppose que la largeur inhomogène de spin est essentiellement due à une distribution en facteur g (c'est-à-dire que $\Gamma_{inh,spin} \propto B\Delta g$), on peut estimer le taux de flip-flop d'après l'équation (VI.1) [77]:

$$R_{\text{ff}} = \frac{\gamma_{\text{ff}}}{B\Delta g} \text{sech}^2\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right)$$

Où γ_{ff} représente le paramètre de couplage effectif des spins dans la direction du champ magnétique, ΔE représente l'énergie de la transition Zeeman ($\mu_B g B$) pour un champ \mathbf{B} d'intensité B et de direction donnée. On voit ici que la réduction des flip-flops est d'autant plus efficace que Δg est grand.

À partir d'un champ de 0.2 T, la largeur homogène se met à augmenter. Cela correspond à une augmentation des processus spin-réseaux, et notamment du processus direct dont le taux s'exprime ainsi (voir I.6.1):

$$R_D = \alpha_D g^3 B^5 \coth\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T}\right)$$

Les autres processus spin-réseau : Orbach et Raman ne dépendent pas du champ magnétique (voir I.6.2 et I.6.3), et sont très peu présents aux températures en dessous de 3 K. Ici la température est de 1.7 K.

Aux grands champs magnétiques, ici pour $B > 1T$, les énergies des transitions Zeeman $\mu_B g B$ deviennent plus grandes que $2k_B T$, les spins commencent donc à peupler l'état Zeeman de plus basse énergie, et le terme $\coth\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T}\right)$ décroît lorsque B augmente, ce qui fait que la largeur homogène diminue.

b) Contribution des flip-flops à Γ_h

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, si l'on veut regarder l'effet des relaxations croisées entre les ions Er^{3+} , il faut regarder aux bas champs magnétiques, avant que les relaxations spin-réseau soient le processus limitant la cohérence.

Nous pouvons voir sur la figure VI.12 que la valeur minimale de Γ_h mesurée aux bas champs magnétiques est de 101 kHz pour un champ magnétique de 0.2 T. Cette valeur est légèrement inférieure à celle mesurée dans un cristal de $Er^{3+}:Y_2SiO_5$ dopé également à 30 ppm [207]. Il se pourrait donc qu'il y ait une réduction des processus de flip-flop due au co-dopage, même s'il est difficile de comparer ces deux mesures sachant qu'elles n'ont pas été faites pour une même orientation du champ magnétique. En effet \mathbf{B} est proche de D_2 dans la mesure présentée ici, alors que $\mathbf{B} \parallel D_1$ dans [207]. Des mesures complémentaires de Γ_h à bas champ magnétique, pour différentes directions de ce champ simultanément dans $(0.003\%)Er^{3+}, (1\%)Sc^{3+}:Y_2SiO_5$ et $(0.003\%)Er^{3+}: Y_2SiO_5$ apporteraient plus d'informations sur une réduction éventuelle des processus de flip-flop.

Les résultats obtenus par co-dopage avec Eu^{3+} décrivent une largeur homogène de $\Gamma_h \approx 50$ kHz pour un cristal de $0.2\% Er^{3+}, 1\% Eu^{3+}:Y_2SiO_5$ pour un champ de 0.5 T proche de D_2 à 1.6 K. Si l'on considère que la contribution à la diffusion spectrale de la part des ions Er^{3+} dépend linéairement de leur concentration [47], on s'attendrait à 7.5 kHz pour une concentration de 0.003%, qui est celle de l'échantillon utilisé pour nos mesures. Cette valeur est proche des 6 kHz mesurés ici. On peut donc supposer que l'ajout de 1% de Sc^{3+} n'ajoute pas d'effet supplémentaire causant de la décohérence tels que des modes de désordre appelés TLS (two level systems), que l'on trouve dans certains cristaux ayant beaucoup de défauts et également dans des matériaux complètement amorphes comme les verres [225, 226, 227, 228].

Une étude des processus apportant de la diffusion spectrale limitant Γ_h aux champs magnétiques supérieurs à 200 mT est détaillée dans l'annexe F.2. Cette étude explique les variations de Γ_h pour ces champs magnétiques. Elle montre également que la diffusion spectrale due aux Er^{3+} dans le site 1 est bien plus importante que celle des ions dans le site 2. Leurs contributions respectives à Γ_h sont visibles sur la figure VI.12. Cela vient du fait que pour cette orientation du champ magnétique, le facteur g effectif du site 1 est bien plus grand que celui du site 2 (11 contre 4.1), et que le taux de relaxation du processus direct à un phonon possède une dépendance en g^3 , voir I.6.1.

VI.3.5 Conclusions

Cette étude montre que l'ajout de 1% de scandium dans un cristal de Y_2SiO_5 induit une distribution de contraintes dans le matériau. Les conséquences de ces contraintes sont un élargissement important inhomogène à la fois des raies optiques (X 60) et des raies de spin électroniques visibles en RPE (X 13.5) par rapport à un cristal sans co-dopage. Ce large effet est notamment dû à la grande différence de rayon ionique entre Sc^{3+} et Y^{3+} , l'ion substitué par Sc^{3+} . Une étude RPE en fonction de la direction du champ magnétique dans le plan D_1D_2 montre une variation d'un facteur 4 dans la largeur des raies de spin

électronique, dont une part peut être interprétée comme une distribution de tenseurs \mathbf{g} . Ces variations suggèrent également qu'un autre phénomène agit sur cette anisotropie de largeur de raies.

Des mesures de largeur homogène de la transition optique en fonction du champ magnétiques (entre 0 et 3 T) ont également été réalisées par technique d'écho de photons. Leur variations en fonction de l'intensité du champ sont celles attendues pour un ion de terre rare paramagnétique dans ce type de matrice. À bas champs, les processus spin-spin (flip-flops) limitent le temps de cohérence, tandis qu'aux champs plus élevés, la diffusion spectrale est apportée par des relaxations spin-phonons (processus direct). Pour l'orientation de champ magnétique étudiée, un modèle simplifié de diffusion spectrale permet de montrer que ce sont les ions Er^{3+} présents dans le site 1 qui apportent la majeure partie de la décohérence entre 200 mT et 2 T.

En outre, ces mesures montrent que l'ajout de Sc^{3+} n'ajoute pas de processus supplémentaire causant de la décohérence. Des largeurs homogènes telles que 1.5 kHz ont pu être mesurées à bas champ magnétique. Des mesures de la largeur homogène à bas champs magnétiques et selon différentes orientations pourraient permettre de conclure sur l'effet de l'élargissement inhomogène de spin sur la réduction des flip-flops. Ces résultats montrent que $\text{Er}^{3+}, \text{Sc}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$ possède un ratio $\Gamma_{\text{inh}}/\Gamma_{\text{h}}$ 50 fois plus grand qu'un cristal $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$. Cette propriété est d'un intérêt certain pour des applications de mémoire quantique à large bande spectrale ou bien d'analyse hyperfréquence.

VI.4 Conclusions du chapitre et résumé

Le contrôle des interactions spin-spin est un enjeu important pour l'utilisation des ions de terres rares paramagnétiques pour des applications de traitement quantique de l'information. Ces interactions sont problématiques car elles limitent le temps de cohérence, notamment aux bas champs magnétiques, faisant obstacle au développement de systèmes quantiques hybrides basés sur un couplage avec des qubits supraconducteurs.

Dans ce chapitre, deux approches ont été abordées afin d'essayer de contrôler ces interactions spin-spin. La première consiste à utiliser les transitions de spin électronique dans l'état excité optique afin d'isoler les spins actifs et de découpler des spins spectateurs que l'on n'utilise pas, mais qui normalement participent à des flip-flops avec les spins actifs. Un écho de spin dans l'état excité d'un ion de terre rare a été observé pour la première fois, et un temps de cohérence de l'ordre de 1.6 μs mesuré. Une étude de la diffusion spectrale a également été réalisée afin de déterminer quels étaient les mécanismes limitant la cohérence dans l'état excité. Ces informations ont permis d'extrapoler les temps caractéristiques de décohérence dans l'état fondamental, et leur interprétation montre que, même aux très basses températures, la cohérence y est fortement limitée par la présence de ces spins spectateurs.

La seconde approche se base sur le fait que le flip-flop entre deux spins n'est efficace

que si leur fréquence de Larmor est suffisamment proche. Si l'on élargit la distribution en fréquence des spins, on s'attend à limiter ces processus, et donc atteindre des temps de cohérence plus élevés. Un moyen efficace d'élargir les raies de manière inhomogène est d'introduire un désordre contrôlé dans la matrice cristalline afin d'induire des différences locales en terme de contraintes. Dans ce chapitre, nous avons étudié un co-dopage à 1% de scandium dans un cristal de $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. Un élargissement inhomogène important, à la fois sur les transitions optiques et sur les raies de spin électronique, a été mesuré sans aucun impact négatif sur la cohérence optique des ions Er^{3+} . En raison de la complexité du système, il est difficile de savoir si les interactions spin-spin sont réduites sans effectuer des mesures complémentaires, et notamment à bas champs magnétiques.

VI.5 Points clefs

Intérêt de l'état excité optique:

- Première observation d'un écho de spin dans l'état excité optique d'un ion de terre rare.
- Temps de cohérence de la transition de spin électronique de l'état excité optique $^4\text{I}_{13/2}(0)$ de Er^{3+} dans le site 1 de Y_2SiO_5 mesurés allant jusqu'à $1.6 \mu\text{s}$ à bas champ magnétique.
- Le temps de cohérence de spin électronique peut atteindre des valeurs de l'ordre de la milliseconde dans l'état excité, tandis que la cohérence reste limitée à quelques μs dans l'état fondamental.

Effet du désordre sur les largeurs des raies optiques et de spin dans $\text{Er}^{3+}, \text{Sc}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$:

- Co-dopage par 1% de Sc^{3+} : élargissement inhomogène des raies de l' Er^{3+} de 60 fois pour l'optique et de 13.5 fois pour la RPE.
- Pas d'impact négatif sur la cohérence optique de Er^{3+} .
- Des mesures complémentaires sont nécessaires pour conclure sur l'effet de l'élargissement inhomogène des raies de spin sur la réduction des relaxations croisées entre Er^{3+} .

Conclusion générale

L'étude de cristaux dopés par des terres rares paramagnétiques pour l'information quantique a connu un essor important ces dernières années car ces systèmes sont prometteurs pour la réalisation d'interfaces quantiques entre le domaine optique et micro-onde [198]. Certains isotopes fournissent également des transitions de stockage dont les temps de cohérence peuvent excéder la milliseconde [30]. Du fait de leurs grands moments magnétiques, les ions de terres rares paramagnétiques sont relativement sensibles aux couplages avec d'autres spins électroniques ou nucléaires présents dans leur environnement chimique. Ainsi, leurs temps de cohérence sont en général inférieurs à ceux des terres rares ne possédant pas de spin électronique. Bien souvent, ce sont les ions de terres rares eux-mêmes qui provoquent la majeure partie du déphasage qu'ils subissent. Une solution triviale à cela serait de réduire la densité en ions dans la matrice, mais cela a un effet direct sur l'absorption optique, et donc le couplage aux photons. Or, il est important de maintenir un couplage important à la lumière afin de garder de bonnes efficacités pour le stockage quantique de la lumière.

L'objet de ce travail de doctorat est de fournir des solutions afin de pouvoir augmenter ces temps de cohérence tout en gardant un bon couplage avec la lumière. Pour cela différentes investigations ont été réalisées à la fois d'un point de vue matériau par l'investigation d'un nouveau système ou bien en travaillant sur la composition chimique mais également d'un point de vue spectroscopique en essayant de contrôler optiquement les relaxations des spins.

La première partie de ce travail porte sur l'étude de l'ion Yb^{3+} dans un cristal de Y_2SiO_5 , un système connu pour les applications laser mais qui n'avait encore jamais été utilisé pour les technologies quantiques. Une étude de spectroscopie optique haute résolution a été réalisée sur ce matériau sur la transition ${}^2\text{F}_{7/2}(0) \leftrightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(0)$ à 980 nm. Elle montre qu'il possède de très bonnes propriétés optiques en comparaison à d'autres systèmes similaires, notamment de grandes forces d'oscillateurs, des taux de branchements optiques favorables ainsi que de faibles largeurs inhomogènes. Ces propriétés réunies font de $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ un des meilleurs cristal dopé terres rares du point de vue des propriétés optiques. Du point de vue des propriétés magnétiques, les tenseurs g de Yb^{3+} du niveau fondamental ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$ ont été déterminés pour les deux sites occupés dans Y_2SiO_5 par une étude de résonance paramagnétique électronique en onde continue. Les valeurs maximales (6.1 et 6.5) se situent entre celles de Nd^{3+} (3.8 et 4.2) et celles de Er^{3+} (14.8 et 15.5). Les tenseurs g de l'état excité ${}^2\text{F}_{5/2}(0)$ sont déterminés optiquement pour les deux sites. La connaissance des tenseurs g dans ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$ et ${}^2\text{F}_{5/2}(0)$ permet de déterminer la

position en énergie des raies optiques reliant les différents niveaux Zeeman pour un champ magnétique arbitraire. Les Hamiltoniens de spin de l'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ont également été déterminés avec précision dans les deux sites en combinant des mesures de creusement de trous spectraux, de diffusion Raman hétérodyne à bas champ magnétique et des mesures de résonance paramagnétique électronique.

Dans un second temps, les propriétés dynamiques de spin de Yb^{3+} ont été étudiées par résonance paramagnétique électronique pulsée en bande X (résonance 9.7 GHz). Les mécanismes de relaxation des transitions de spin électronique sont analysés en fonction de la température ainsi que de l'orientation du champ magnétique. Aux basses températures, les relaxations sont dominées par un processus d'absorption/émission de phonons résonants avec la transition de spin. Selon certaines orientations, des temps de relaxation de l'ordre de quelques secondes ont pu être mesurés. Des temps de cohérence de spin électronique jusqu'à $73 \mu\text{s}$ ont été mesurés par la technique de Hahn, et $550 \mu\text{s}$ en utilisant une séquence de découplage dynamique. Une analyse des processus de déphasage est réalisée, montrant que les temps de cohérence sont limités par de la diffusion spectrale créée par les relaxations des ions Yb^{3+} eux-mêmes. Pour une orientation de champ magnétique donnée, la contribution des ions dans les deux sites est différente, car elle dépend fortement de la valeur du facteur g . Pour les isotopes à spin nul, naturellement présents en plus grande proportion, une contribution non négligeable au déphasage provient de la diffusion spectrale instantanée, provoquée par les excitations micro-ondes des ions lors des séquences. Des temps de cohérence jusqu'à $352 \mu\text{s}$ ont été mesurés pour les transitions de spin nucléaire de l'isotope $^{173}\text{Yb}^{3+}$ ($I = 5/2$) par la technique ENDOR. Ce temps de cohérence est lui aussi limité par la diffusion spectrale créée par les relaxations des ions Yb^{3+} environnants. Cette étude montre qu'en baissant la concentration et en utilisant un cristal isotopiquement enrichi en isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$, ce système pourrait montrer des propriétés remarquables en terme de cohérence. De ce fait, un échantillon isotopiquement enrichi en $^{171}\text{Yb}^{3+}$ a été fabriqué.

Dans une troisième partie, l'étude porte sur cet échantillon enrichi en isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$. Cet isotope représente un intérêt particulier car c'est le seul ion de terre rare paramagnétique ayant un spin nucléaire $I = 1/2$. De ce fait, il possède donc une structure hyperfine bien plus simple que tous les autres isotopes paramagnétiques à spin nucléaire non nul. Cette structure hyperfine est adéquate au couplage avec des résonateurs supraconducteurs afin d'effectuer des transferts de qubits depuis le domaine micro-onde vers le domaine optique. Ces résonateurs fonctionnent préférentiellement à bas champ magnétique. Il s'avère que $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ possède des propriétés remarquables à zero champ magnétique. Premièrement, certaines transitions optiques reliant les niveaux de spin de l'état fondamental à l'état excité apparaissent de manière isolée dans le spectre d'absorption, permettant à un laser d'interagir avec un seul niveau de spin. Cette propriété est également intéressante du point de vue mémoire quantique large bande pour la lumière. Nous avons vu que $^{171}\text{Yb}^{3+}$ possède une transition d'horloge pour les transitions de spin ainsi que les transitions optiques à zero champ magnétique, lui conférant une grande baisse de la sensibilité vis à vis des perturbations magnétiques. Une nette augmentation des temps de cohérence de spin et optique est mesurée à zero champ magnétique, donnant des valeurs de l'ordre de 1.5 ms pour les transitions de spin et de $200 \mu\text{s}$ les transitions optiques.

Ces valeurs sont très longues pour un ion Kramers à bas champ magnétique, faisant de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ un candidat idéal à la fois d'un point de vue structure hyperfine et temps de cohérence pour les applications mentionnées ci-dessus. Enfin, une propriété très surprenante de diffusion de polarisation de spin est observée lorsqu'un pompage optique est appliqué sur le système. Grâce à ce phénomène, il est possible de changer la distribution de population dans les niveaux hyperfins. La relaxation de la population est supérieure à une minute pour des températures inférieures à 3 K. En fonction des distributions de population induites, il est possible de mesurer une augmentation conséquente ou bien une diminution du temps de cohérence optique. Un temps de cohérence de 1.12 ms est mesuré en supprimant la composante de relaxation optique. Cette valeur figure parmi les plus longs temps de cohérence optiques mesurés dans des cristaux dopés terres rares. Une augmentation dans la relaxation des trous spectraux est également mesurée, montrant une diminution de certains processus de relaxation spin-spin.

Dans une dernière partie, nous avons vu deux approches afin de contrôler les interactions entre les spins des ions de terres rares sans baisser leur concentration. Dans une première approche, nous avons vu que l'on peut utiliser les transitions de spin dans l'état excité optique de la terre rare fin de découpler les ions actifs (ions utiles) des ions spectateurs. En effet, les transitions de spin n'ont pas la même énergie dans l'état excité que dans l'état fondamental. Cette étude a été réalisée sur un cristal de $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. Pour la première fois, un écho de spin est observé dans l'état excité d'un ion de terre rare. Des temps de cohérence de l'ordre de la microseconde ont été mesurés. Une étude des processus limitant ce temps de cohérence a été réalisée, montrant qu'une grande partie du déphasage est issue de la diffusion spectrale créée par les relaxations des ions Er^{3+} dans l'état fondamental. D'après ces résultats, il est possible d'extrapoler des temps de cohérence de spin de l'ordre de la milliseconde dans l'état excité, alors que celui de l'état fondamental reste limité à quelques microsecondes de par les relaxations croisées rapides ainsi que la diffusion spectrale instantanée. Cette approche pourrait permettre d'effectuer des protocoles de transduction de qubits micro-onde/optique avec de meilleures efficacités.

La seconde approche consiste à travailler sur la composition chimique du matériau lui-même. En ajoutant un co-dopant, ici du Sc^{3+} , il est possible d'apporter du désordre dans le cristal, et de ce fait d'élargir les largeurs inhomogènes de spin et optiques. L'élargissement inhomogène des raies de spin peut réduire les relaxations croisées entre les ions de terres rares, de par le fait qu'on diminue la probabilité qu'il y ait deux ions résonants proches l'un de l'autre dans le cristal. L'étude montre que l'ajout de 1% de Sc^{3+} permet d'élargir les raies inhomogènes optiques de Er^{3+} d'un facteur 60 et de spin d'un facteur 13.5. Aucun élargissement de la largeur homogène n'a été observé. Il y a donc une augmentation conséquente du rapport Γ_{inh}/Γ_h pour les transitions optiques, ce qui permet d'augmenter la bande spectrale pour des applications de mémoire large bande pour la lumière ou bien d'analyse spectrale radio-fréquence.

Du point de vue des perspectives, des investigations supplémentaires sur les propriétés de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ à champ nul pourraient permettre de mesurer plus précisément les taux de relaxations croisées entre les différents niveaux hyperfins de l'état fondamental. Ces relaxations représentent des limitations à la fois pour creuser des structures fines

telles que des peignes AFC mais également une limitation pour la cohérence des transitions de spin et optiques. Le phénomène de diffusion de polarisation de spin par pompage optique pourrait être utilisé afin de déterminer ces taux de relaxation en effectuant des mesures de déclin d'anti-trous spectraux (pour ne pas être gêné par la relaxation de l'état excité optique) aux temps courts. De la même façon qu'on a été faites les mesures de la cohérence optique, la mesure des temps de cohérences des différentes transitions de spin pour des distributions de population différentes apporterait beaucoup d'informations sur les relaxations des spins. Certaines transitions de spin ont des fréquences de l'ordre de 2 GHz, rendant une excitation micro-onde directe relativement difficile. En effet l'efficacité de transition à travers les bobines RF chute très rapidement avec la fréquence. Il serait très utile de pouvoir mesurer cette cohérence de spin de manière tout-optique en générant des échos de spins par une excitation à deux couleurs comme l'ont réalisé J. Kindem *et al.* dans l'étude de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{YVO}_4$ [52]. Cette technique est utilisée pour mesurer les temps de cohérence de spin dans des matériaux dopés Eu^{3+} tels que des céramiques [229] ou bien des nanoparticules [230]. L'étude d'un échantillon de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ moins concentré pourrait donner des résultats très prometteurs, surtout si un travail sur la synthèse du matériau est réalisé afin de réduire les largeurs inhomogènes optiques, de façon à réduire les processus de flip-flops tout en gardant une absorption optique convenable. Des mesures à très basses températures, pour lesquelles seul un niveau hyperfin serait peuplé, permettraient de supprimer les effets de déphasage dus aux relaxations croisées. Pour finir, il serait intéressant de regarder les propriétés de l'ion $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans d'autres matrices de basse symétrie (pour bénéficier du ZEFOZ à champ nul) présentant peu de spins nucléaires.

En ce qui concerne l'étude de l'introduction du désordre par co-dopage, l'effet d'autres espèces capables de substituer les ions Y^{3+} dans Y_2SiO_5 pourrait être étudié. Pour une réduction efficace des relaxations croisées tout en évitant de diminuer l'absorption optique, il faudrait trouver un co-dopant ayant un effet d'élargissement plus conséquent sur les raies de spin que sur les raies optiques. On pourrait par exemple imaginer co-doper le cristal avec des espèces paramagnétiques telles que Er^{3+} ou bien Yb^{3+} afin de créer du désordre magnétique. En descendant suffisamment la température, ces espèces cesseraient de créer du bruit dynamique, ne créant que du désordre magnétique statique. On pourrait également regarder l'effet du désordre sur différentes terres rares, ou encore sur les différentes transitions optiques d'un même ion afin de trouver des corrélations. Cette étude pourrait se réaliser en faisant croître un cristal dopé avec plusieurs espèces différentes. De cette façon, il serait possible d'avoir une description plus générale de l'influence du désordre cristallin sur les largeurs inhomogènes optiques des ions de terres rares, et ainsi pouvoir designer des matériaux aux largeurs de raies contrôlées.

Des mesures à très basses températures du temps de cohérence de spin électronique dans l'état excité de Er^{3+} dans Y_2SiO_5 permettraient de valider nos prévisions sur l'effet des relaxations croisées développées dans le chapitre VI. Atteindre des temps de cohérence de l'ordre de la milliseconde tout en utilisant une concentration en Er^{3+} suffisante permettant un couplage fort avec des résonateurs micro-ondes pourrait alors apporter de nombreux avantages pour des applications telles que la transduction micro-onde/optique de qubits. On pourrait également imaginer utiliser des nano-matériaux afin d'augmenter

le temps de vie radiatif optique de l'ion de terre rare⁵ [231, 232], et de ce fait augmenter la limite intrinsèque du temps de cohérence dans l'état excité. Il serait alors possible d'envisager l'utilisation d'autres espèces dont le T_1 optique est plus court que celui de Er^{3+} .

5. Le temps de vie radiatif dépen de l'indice de refraction. Cet indice de refraction change en fonction de la densité d'états, et donc de la taille de la paticule.

Annexe A

Complément : Spectroscopie optique haute résolution et magnétique de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5

A.1 Définition des Hamiltoniens

Les tenseurs \mathbf{g} et \mathbf{A} sont donnés sous leurs formes diagonales dans le manuscrit. Pour retrouver leurs expressions dans le repère du cristal D_1D_2b , il faut appliquer les matrices de rotation correspondantes :

$$\mathbf{g} = R(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix} \cdot R(\alpha, \beta, \gamma)^T$$
$$\mathbf{A} = R(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \begin{pmatrix} A_x & 0 & 0 \\ 0 & A_y & 0 \\ 0 & 0 & A_z \end{pmatrix} \cdot R(\alpha, \beta, \gamma)^T$$

Les matrices de rotations sont définies par les angles d'Euler en convention zxz :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_z(\alpha) \cdot R_x(\beta) \cdot R_z(\gamma)$$
$$= \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & \cos(\beta) & -\sin(\beta) \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & -\sin(\gamma) & 0 \\ \sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Pour les deux sous-sites d'un même site, les tenseurs sont reliés par une rotation de π autour de l'axe b : $R_z(\pi) \cdot \mathbf{g} \cdot R_z(\pi)^T$ et $R_z(\pi) \cdot \mathbf{A} \cdot R_z(\pi)^T$.

A.2 Détermination par RPE des tenseurs \mathbf{g} de ${}^2F_{7/2}(0)$

L'ajustement aux variations angulaires des raies RPE des isotopes $I=0$ donnent les tenseur \mathbf{g} suivants :

$$\mathbf{g}_{site1} = \begin{pmatrix} 5.85 & -2.23 & -0.02 \\ -2.23 & -0.70 & 0.50 \\ -0.02 & 0.50 & -0.52 \end{pmatrix}_{(D_1 D_2 b)} \quad \mathbf{g}_{site2} = \begin{pmatrix} -0.63 & 0.54 & 1.26 \\ 0.54 & -0.69 & -0.82 \\ 1.26 & -0.82 & 5.75 \end{pmatrix}_{(D_1 D_2 b)}$$

Ces tenseurs sont donnés dans la base (D_1, D_2, b) .

A.3 Détermination optique des tenseurs \mathbf{g} de ${}^2F_{5/2}(0)$

Le tenseur \mathbf{g} de l'état fondamental a d'abord été comparé aux valeurs expérimentales afin de déterminer les angles de rotations exacts dans les trois plans. Ces angles ont été utilisés pour ajuster un Hamiltonien de spin aux données correspondant à l'état excité ${}^2F_{5/2}(0)$ et donner les tenseurs suivants :

$$\mathbf{g}_{site1} = \begin{pmatrix} 3.19 & -0.91 & 0.31 \\ -0.91 & -0.54 & 0.15 \\ 0.31 & 0.15 & 1.00 \end{pmatrix}_{(D_1 D_2 b)} \quad \mathbf{g}_{site2} = \begin{pmatrix} -0.32 & -0.86 & -1.21 \\ -0.86 & -0.05 & 1.10 \\ -1.21 & 1.10 & -2.57 \end{pmatrix}_{(D_1 D_2 b)}$$

Ces tenseurs sont donnés dans la base (D_1, D_2, b) .

A.4 Structure hyperfine de ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans ${}^2F_{7/2}(0)$

L'ajustement aux variations angulaires des raies RPE de l'isotope ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I=1/2$) donne les tenseurs hyperfins \mathbf{A} suivants :

$$\mathbf{A}_{site1} = \begin{pmatrix} -3844 & 1356 & 1909 \\ 1356 & -2257 & 162 \\ 1909 & 162 & -1340 \end{pmatrix}_{(D_1 D_2 b)} \quad \mathbf{A}_{site2} = \begin{pmatrix} 1054 & -503 & -894 \\ -503 & 232 & 660 \\ -894 & 660 & -4554 \end{pmatrix}_{(D_1 D_2 b)}$$

Ces tenseurs sont donnés en MHz dans la base (D_1, D_2, b) .

A.5 Structure hyperfine de ${}^{173}\text{Yb}^{3+}$ dans ${}^2F_{7/2}(0)$

Les tenseurs hyperfins pour ${}^{173}\text{Yb}^{3+}$ ($I=5/2$) ont été extrapolés à partir de ceux de l'isotope Yb^{3+} en multipliant par le ratio $\left(\frac{g_{N,173}}{g_{N,171}}\right) = -0.27$ où $g_{N,171}$ et $g_{N,173}$ sont les facteurs gyromagnétiques nucléaires de ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ et ${}^{173}\text{Yb}^{3+}$. Les variations ainsi calculées reproduisent très correctement les valeurs expérimentales comme le montrent les figures A.1 et A.2. Sur ces figures, seules les transitions les plus intenses ont été relevées. Comme

nous le voyons sur la figure III.8, il est possible parfois de voir des transitions $\Delta m_I \neq 0$. Cela peut être dû à l'interaction quadrupolaire, non incluse dans notre modèle d'Hamiltonien de spin, ou bien un léger mélange des niveaux hyperfins.

A.6 Raffinement de la structure hyperfine de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans $^2\text{F}_{7/2}(0)$

L'ajustement aux mesures de SHB et ODMR sur l'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I=1/2$) donne les tenseurs hyperfins \mathbf{A} suivants :

$$\mathbf{A}_{site1} = \begin{pmatrix} 4847 & -1232 & -244 \\ -1232 & 1425 & -203 \\ -244 & -203 & 618 \end{pmatrix}_{(D_1 D_2 b)} \quad \mathbf{A}_{site2} = \begin{pmatrix} 686 & -718 & 492 \\ -718 & 509 & -496 \\ 492 & -496 & 4729 \end{pmatrix}_{(D_1 D_2 b)}$$

Ces tenseurs sont donnés en MHz dans la base (D_1, D_2, b) .

A.7 Structure hyperfine de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans $^2\text{F}_{5/2}(0)$

L'ajustement aux mesures de SHB et ODMR sur l'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I=1/2$) donne les tenseurs hyperfins \mathbf{A} suivants :

$$\mathbf{A}_{site1} = \begin{pmatrix} 6715 & -1413 & 449 \\ -1413 & 2233 & -143 \\ 449 & -143 & 1513 \end{pmatrix}_{(D_1 D_2 b)} \quad \mathbf{A}_{site2} = \begin{pmatrix} 2802 & -379 & 661 \\ -379 & 2652 & -532 \\ 661 & -532 & 6277 \end{pmatrix}_{(D_1 D_2 b)}$$

Ces tenseurs sont donnés en MHz dans la base (D_1, D_2, b) .

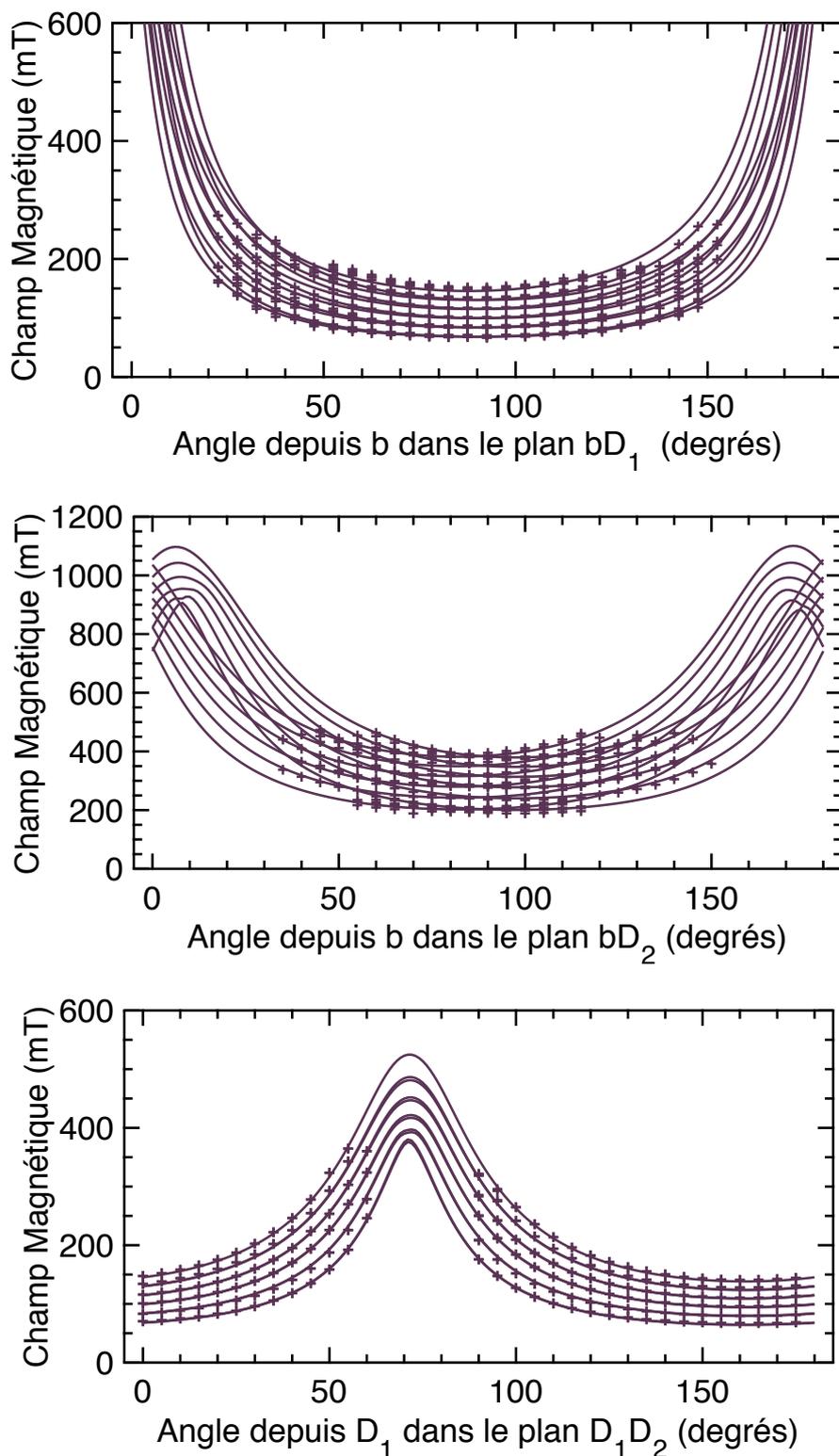


Fig. A.1 Valeurs du champ magnétique correspondant aux transitions RPE pour les isotopes $I=5/2$ dans les plans : bD_1 , bD_2 et D_1D_2 de Yb^{3+} dans le site 1 (mauve) et site 2 (orange) dans Y_2SiO_5 . Croix : valeurs expérimentales ; lignes : calcul à partir de l'Hamiltonien de spin.

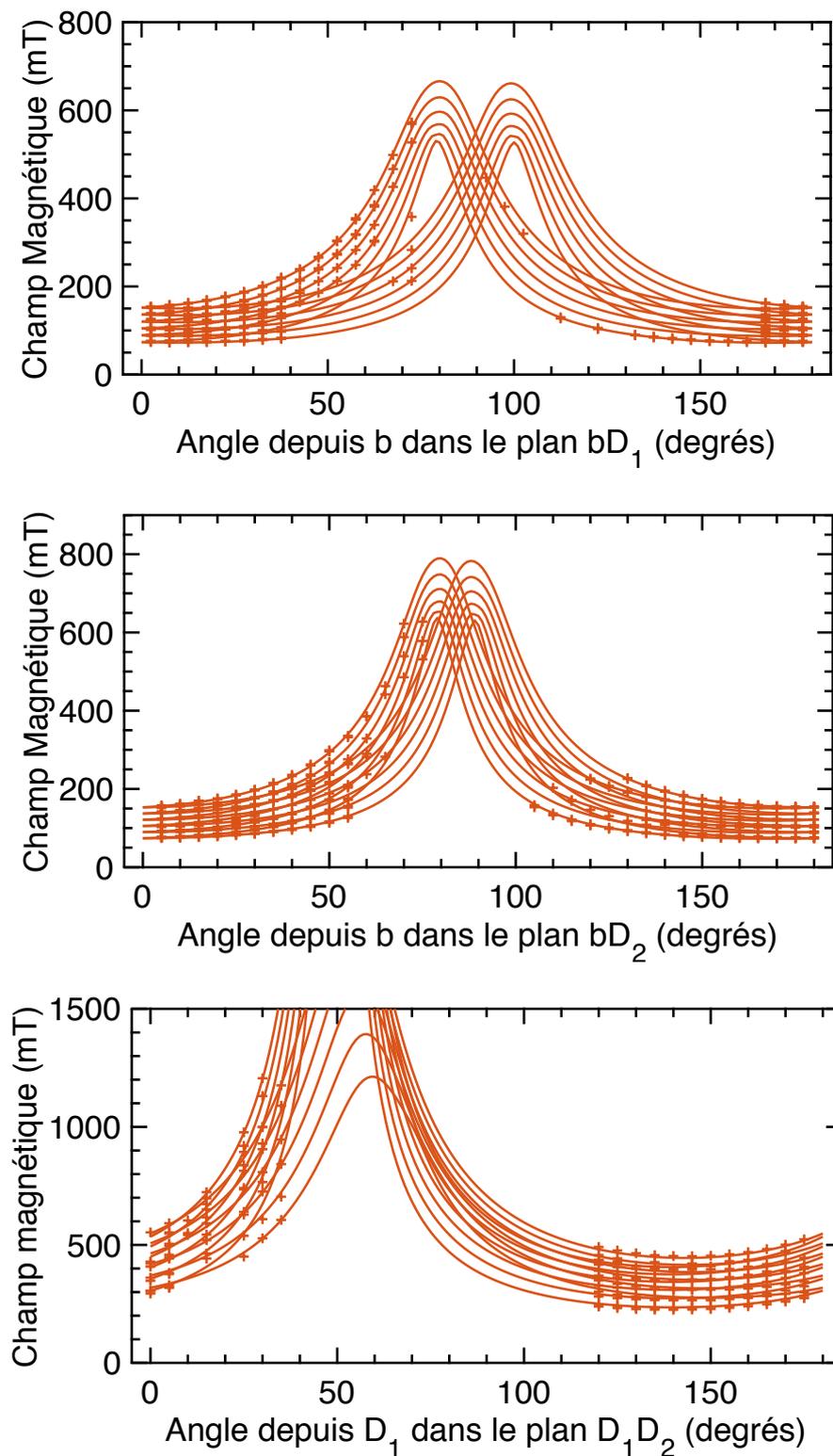


Fig. A.2 Valeurs du champ magnétique correspondant aux transitions RPE pour les isotopes $I=5/2$ dans les plans : bD_1 , bD_2 et D_1D_2 de Yb^{3+} dans le site 2 (mauve) et site 2 (orange) dans Y_2SiO_5 . Croix : valeurs expérimentales ; lignes : calcul à partir de l'Hamiltonien de spin.

Annexe B

Complément 2 : Spectroscopie optique haute résolution et magnétique de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5

B.1 À la recherche des transitions d'horloges

Les gradients Zeeman au premier ordre minimums ainsi que les gradients au second ordre calculés pour $-150 \text{ mT} < B_i < 150 \text{ mT}$ et $N^3 = 20 \times 20 \times 20$ sont montrés figure B.1 en fonction de la norme du champ magnétique appliqué.

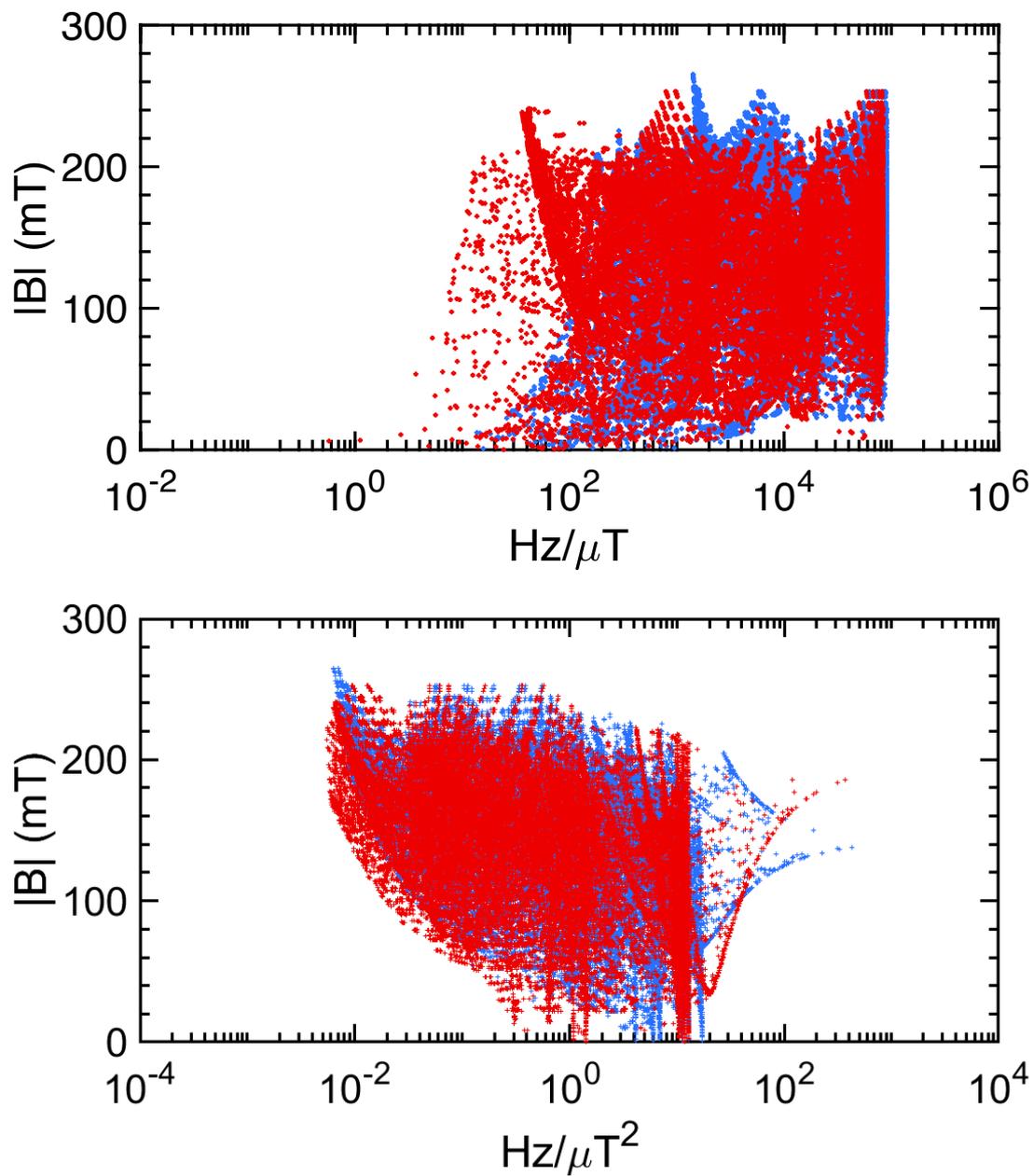


Fig. B.1 Haut : gradients Zeeman au premier ordre; Bas : gradients Zeeman au second ordre minima. Bleu : Site 1; Rouge : Site 2.

Annexe C

Complément : Étude de la dynamique des spins électroniques de Yb^{3+} dans Y_2SiO_5 par RPE

C.1 Relaxations spin-réseau

Afin de compléter l'étude de la relaxation spin-réseau dans $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, des mesures de T_{1e} ont été réalisées en fonction de la température pour les différents isotopes avec la même orientation de champ magnétique. La figure C.1 compare les isotopes $^{171}\text{Yb}^{3+}$ et $^{173}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 1, et la figure C.2 compare les isotopes $I = 0$ avec $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 2. Pour les mesures présentées dans la figure C.2, les expériences ont été faites durant la même session tandis que les mesures présentées dans C.1 ont été réalisées dans différentes conditions pas totalement reproductibles (température légèrement ou bien orientation du champ magnétique différente).

Ces mesures montrent que les relaxations SLR des différents isotopes sont très similaires. Cette propriété surprenante est discutée dans le texte. Les paramètres SLR ajustés à partir de ces mesures sont donnés dans le tableau IV.1

C.2 Estimation du temps de cohérence de spin électronique limité par la diffusion spectrale

Dans notre cas, la diffusion spectrale est due aux relaxations des ions Yb^{3+} eux-mêmes. Nous allons donc considérer la diffusion spectrale créée par les Yb^{3+} dans le site 1 et dans le site 2. D'après l'équation IV.5, si on néglige la contribution Γ_0 , on trouve :

$$\pi\Gamma_{\phi,SD} = \frac{1}{T_{SD,1,1}} + \frac{1}{T_{SD,1,2}} = \frac{\sqrt{\pi\Gamma_{1-1}R_1}}{2} + \frac{\sqrt{\pi\Gamma_{1-2}R_2}}{2} \quad (\text{C.1})$$

Γ_{i-j} représente la largeur dipolaire des Yb^{3+} dans le site i créée par les relaxations (de taux R_j) des Yb^{3+} dans le site j .

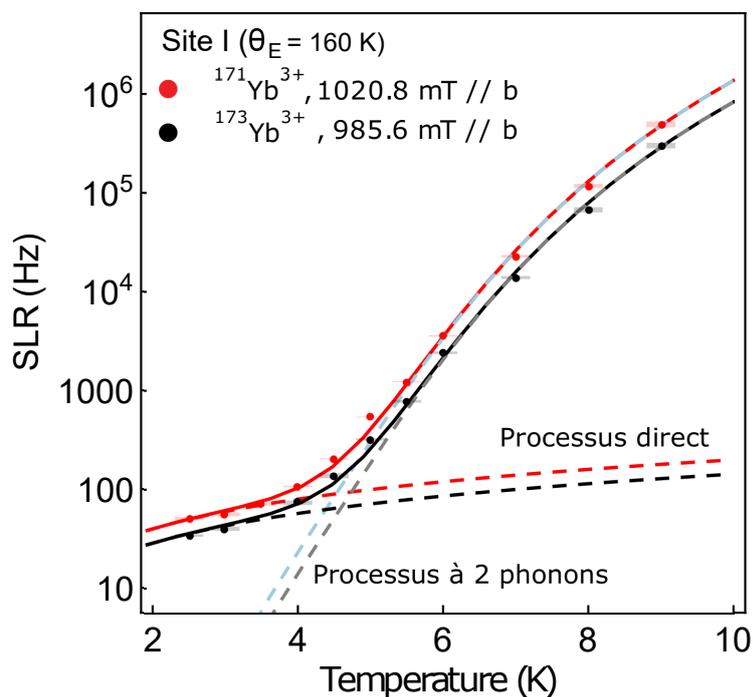


Fig. C.1 Taux de relaxation SLR en fonction de la température pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$ et $^{173}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 1 pour $\mathbf{B}||b$.

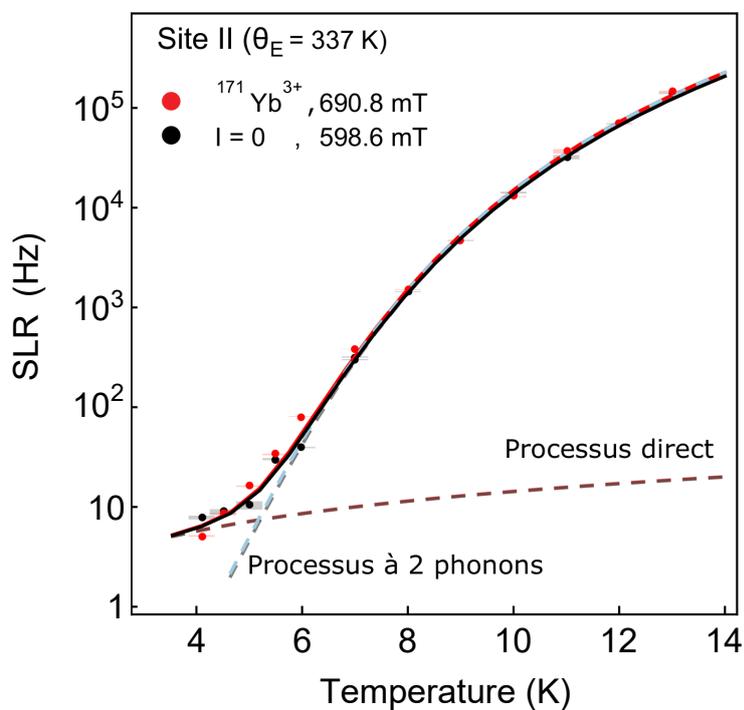


Fig. C.2 Taux de relaxation SLR en fonction de la température pour $^{171}\text{Yb}^{3+}$ et Yb^{3+} ($I=0$) dans le site 2 pour $\mathbf{B}||D_1D_2$, 100° à partir de D_1 .

Il est possible d'estimer cette largeur dipolaire d'interaction Γ_{i-j} en utilisant les g effectifs ($g_{eff,i}$, $g_{eff,j}$) dans la direction du champ magnétique :

$$\Gamma_{i-j} = \frac{2\pi\mu_0\mu_B g_i g_j n}{9\sqrt{3}h} \operatorname{sech}\left(\frac{\mu_B g_j B}{2kT}\right)^2$$

Cependant cette équation ne prend pas en compte la forte anisotropie des tenseurs \mathbf{g} .

Pour prendre en compte, il est possible d'utiliser des facteurs gyromagnétiques effectifs γ . Ces facteurs sont calculés ainsi [233] :

$$\gamma = \sqrt{\frac{\mu_B^2}{h^2 g_{eff}^2} \sum_{\mathbf{i}}^3 g_{\mathbf{i}}^4 \cos^2(\angle(\mathbf{i}, \mathbf{B}))} \quad (\text{C.2})$$

Où $g_{\mathbf{i}}$ sont les valeurs propres du tenseur \mathbf{g} et \mathbf{i} correspondant à leur direction propre. $\angle(\mathbf{i}, \mathbf{B})$ représente l'angle entre \mathbf{B} et \mathbf{i} .

En utilisant l'équation (C.2), pour $\mathbf{B} \parallel b$, on trouve un facteur gyromagnétique $\gamma_1 = 2.0\mu_B/h$ pour le site 1 et $\gamma_2 = 6.0\mu_B/h$ pour le site 2. On peut, en utilisant ces valeurs, estimer une nouvelle fois la largeur dipolaire d'interaction Γ_{i-j} :

$$\Gamma_{i-j} = \frac{\pi\mu_0 h \gamma_i \gamma_j n}{9\sqrt{3}} \operatorname{sech}\left(\frac{hf}{2kT}\right)^2$$

f correspond à la fréquence de la transition de spin électronique. On trouve une contribution ($\Gamma_{1-1} + \Gamma_{1-2}$) ≈ 200 kHz, ce qui est proche de la valeur extraite des expériences d'échos 3-pulses où on mesure $\Gamma_{SD} = 180$ kHz.

C.3 Échos 3-pulses

Afin d'étudier plus précisément la diffusion spectrale une série de mesure d'écho 3-pulses a été réalisée sur $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans le site 1 pour un champ magnétique orienté selon l'axe b (mêmes conditions que pour les mesures des temps de cohérence). Comme expliqué dans le paragraphe c), ces mesures permettent d'identifier les temps caractéristiques auxquels la largeur homogène s'élargit. Le déclin de l'amplitude de l'écho peut être modélisé par les équations [47]:

$$A(\tau, \tau_W) = A_0 e^{-\frac{\tau_W}{T_1}} e^{-2\pi\tau\Gamma_{\text{eff}}(\tau, \tau_W)} \quad (\text{C.3})$$

avec

$$\Gamma_{\text{eff}} = \Gamma_0 + \frac{1}{2}\Gamma_{SD}(R\tau + 1 - e^{-R\tau_W}) \quad (\text{C.4})$$

Les figures C.3 présentent plusieurs exemples de déclins d'échos 3-pulses en fonction de T_w la durée entre le pulse 2 et 3 pour plusieurs valeurs de τ (durée entre les deux premiers pulses) et pour deux températures différentes. Ces déclins sont ajustés en utilisant les équations (C.3) et (C.4) et les paramètres déduits sont répertoriés dans le tableau C.1.

Les valeurs de temps de relaxation $T_{1e,E3P}$ tirés de ces mesures sont très proches de celles mesurées par inversion récupération, $T_{1e,IR}$, comme le montre le tableau C.1. Les

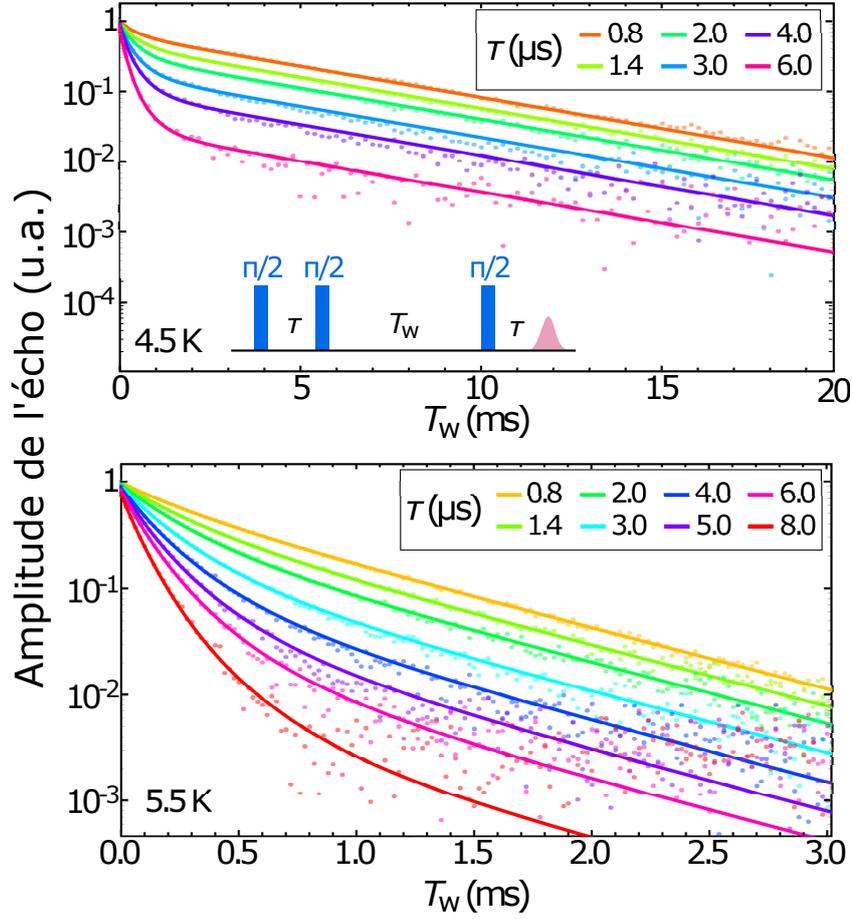


Fig. C.3 Déclins d'échos trois pulses en fonction du temps T_w et du temps τ entre les deux premiers pulses pour des températures de 4.5 K et 5.5 K. Les points expérimentaux sont fittés aux équations (C.3) et (C.3) de façon à extraire les paramètres dans le tableau C.1 Les mesures sont effectuées dans $^{171}\text{Yb}^{3+}$ pour un champ magnétique $B = 1046.6$ mT orienté proche de l'axe b .

Température (K)	Γ_0 (kHz)	Γ_{SD} (kHz)	R (kHz)	$T_{1e,E3P}^{-1}$ (s ⁻¹)	$T_{1e,IR}^{-1}$ (s ⁻¹)
4.5	3(1)	181(2)	1.8(1)	203.2	210
5.5	3.7(4)	192(4)	2.3(1)	1.331×10^3	1.24×10^3
6.0	4.4(3)	187(6)	3.2(1)	3.663×10^3	3.58×10^3

Tableau C.1 – Valeurs des paramètres (Γ_0 , Γ_{SD} , R, $T_{1e,E3P}^{-1}$) fittés à partir des mesures montrées sur la figure C.3. Les temps de relaxations mesurés par les mesures d'écho 3-pulses $T_{1e,E3P}^{-1}$ sont comparées aux valeurs mesurées par *inversion recovery* IV.4, $T_{1e,IR}^{-1}$.

valeurs de Γ_{SD} sont similaires aux valeurs de largeur dipolaire estimées dans C.2 en prenant en compte l'anisotropie des tenseurs \mathbf{g} . Les valeurs de R également sont comparables à celles estimées dans C.2, à un facteur 2 près. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que les temps de relaxation pour le site 2 ont été extrapolés à partir des paramètres SLR déterminés dans le chapitre IV.4.

Ces mesures permettent également de déterminer un paramètre Γ_0 qui est la contribution à la largeur homogène des processus dont les relaxations sont beaucoup plus rapides que le temps caractéristique de l'expérience. Comme le montre le tableau C.1, les valeurs de Γ_0 sont bien plus petites que Γ_{SD} . Ce paramètre pourrait représenter l'effet de la diffusion spectrale instantanée, cependant les valeurs déterminées de Γ_0 correspondent à des largeurs homogènes plus grandes que celles attendues par ISD d'après les estimations faites au paragraphe IV.6. Ces estimations de Γ_0 ne sont également pas compatibles avec certaines valeurs de $T_{2,DD}$ mesurées dans le chapitre IV.7. En effet pour une température de 4.5 K on mesure $T_{2,DD} = 0.3$ ms, tandis ce que la valeur de Γ_0 calculée donne une limitation $1/\pi\Gamma_0 = 0.1$ s. Il est possible qu'un autre processus de décohérence soit inclus dans Γ_0 , et que ce même processus soit éliminé lors de l'application de découplage dynamique. Il est possible que la valeur du terme Γ_0 anormalement élevée vienne du modèle utilisé, qui reste approximatif.

C.4 Étude de la diffusion spectrale instantanée

Pour calculer la probabilité moyenne de changer l'état m_S d'un spin, il faut considérer à la fois la fréquence de Rabi correspondante à l'excitation ν et la largeur inhomogène de spin $\Gamma_{inh} = 2\sigma$. La probabilité moyenne se calcule par la formule [115]:

$$\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(\frac{\theta}{2} \sqrt{(1 + \frac{\sigma^2}{\nu^2} s^2)}) ds}{\pi(1 + s^2)(1 + \frac{\sigma^2}{\nu^2} s^2)} \quad (\text{C.5})$$

où l'angle $\theta = \nu \times \delta t$ correspond à l'angle de rotation, avec δt la durée du pulse.

La valeur de $\sigma = 15$ MHz est extraite d'un spectre RPE pris dans la même orientation de champ magnétique (raie à 1312.0 mT pour les isotopes I=0 de largeur 1.8 mT). La valeur de $\nu/2\pi$ est de 16.6 MHz ce qui rend le ratio $\frac{\sigma^2}{\nu^2}$ proche de l'unité.

Pour un pulse $\theta = \pi$ d'une durée est de 32 ns, on calcule $\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \rangle \approx 0.3$. En fonction de la durée des pulses choisie, les valeurs de $\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \rangle$ présentées dans la figure IV.8 ont été calculées en utilisant l'équation (C.5).

Annexe D

Complément : Contrôle de la cohérence des ions $^{171}\text{Yb}^{3+}$ à bas champ magnétique

D.1 Détermination des taux de branchement optiques pour le site 2

Ces mesures ont été réalisées par Alexey Tiranov, à l'Université de Genève.

La matrice de taux de branchement à zéro champ magnétique de $^{171}\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dans le site II a été mesurée par creusement de trou spectral. Un trou spectral est brûlé dans la transition ($4g - 1e$) à 306262.9 GHz (seul un très léger recouvrement avec la transition ($3g - 1e$) est présent), voir figures D.1 A) et B). L'ensemble des trous et anti-trous sont alors identifiés comme le montre la figure D.1 C). La classe principale (tous les trous/anti-trous provenant de la classe d'ion pour laquelle le pompage optique s'est effectué dans le niveau $|4_g\rangle$) n'est pas utilisée. Seules les amplitudes provenant d'autres structures (contenant $|3_g\rangle$, $|2_g\rangle$ et $|1_g\rangle$) ont été utilisées pour produire trois lignes dans le tableau de rapport de branchement. La quatrième ligne pour l'état $|4_g\rangle$ a été produite par normalisation de la colonne. Cette mesure a été réalisée pour deux polarisations différentes D_1 et D_2 . Ces matrices sont de la forme:

$$\gamma = \begin{pmatrix} \gamma_{1e,1g} & \gamma_{2e,1g} & \gamma_{3e,1g} & \gamma_{4e,1g} \\ \gamma_{1e,2g} & \gamma_{2e,2g} & \gamma_{3e,2g} & \gamma_{4e,2g} \\ \gamma_{1e,3g} & \gamma_{2e,3g} & \gamma_{3e,3g} & \gamma_{4e,3g} \\ \gamma_{1e,4g} & \gamma_{2e,4g} & \gamma_{3e,4g} & \gamma_{4e,4g} \end{pmatrix}$$

On a :

$$\gamma_{II,D_1} = \begin{pmatrix} 0.15 & 0.15 & 0.05 & 0.64 \\ 0.16 & 0.19 & 0.63 & 0.02 \\ 0.01 & 0.61 & 0.22 & 0.16 \\ 0.69 & 0.05 & 0.09 & 0.18 \end{pmatrix} \quad \gamma_{II,D_2} = \begin{pmatrix} 0.15 & 0.06 & 0.08 & 0.71 \\ 0.06 & 0.16 & 0.70 & 0.04 \\ 0.07 & 0.73 & 0.15 & 0.05 \\ 0.73 & 0.05 & 0.07 & 0.19 \end{pmatrix}$$

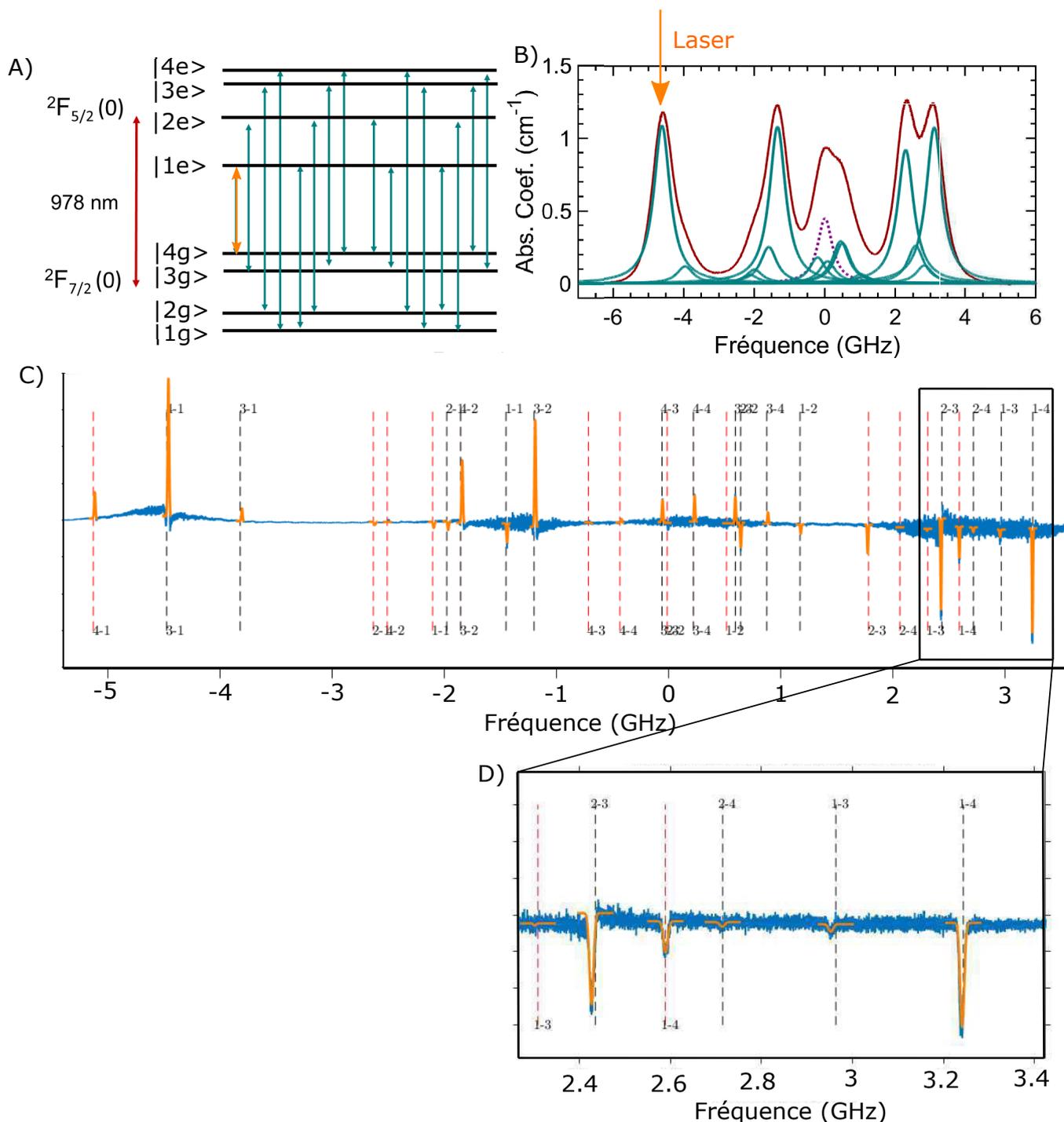


Fig. D.1 Détermination des taux de branchement optiques par mesure de creusement de trous spectraux. A) Diagramme d'énergie de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 pour le site 2. La transition orange correspond à la transition dans laquelle le trou spectral est creusé à 306262.9 GHz. B) Spectre d'absorption de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 pour le site 2, la position du laser lors du creusement de trou spectral est montré par la flèche jaune. C) Spectre après creusement de trou soustrait par un spectre à l'équilibre de sorte à faire ressortir les trous et anti-trous. Ici le champ électrique de la lumière est polarisé selon D_2 , la température est de 3.2 K et il n'y a pas de champ magnétique. Chaque trou/anti-trou est identifié et son amplitude est déterminée afin de construire la matrice des taux de branchement.

D.2 Diagonalisation de l'Hamiltonien de spin à champ nul

L'Hamiltonien de spin de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ dans Y_2SiO_5 à champ nul peut s'exprimer :

$$\mathcal{H}_{spin} = A_1 \mathbf{I}_x \cdot \mathbf{S}_x + A_2 \mathbf{I}_y \cdot \mathbf{S}_y + A_3 \mathbf{I}_z \cdot \mathbf{S}_z \quad (\text{D.1})$$

Où A_1 , A_2 et A_3 représentent les valeurs propres du tenseur hyperfin \mathbf{A} .

Les opérateurs \mathbf{S}_x et \mathbf{I}_x peuvent s'exprimer en fonction des opérateurs $\mathbf{S}_{+,-}$ et $\mathbf{I}_{+,-}$ de cette façon :

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_x &= \frac{1}{2}(\mathbf{S}_+ + \mathbf{S}_-) \\ \mathbf{S}_y &= \frac{1}{2i}(\mathbf{S}_+ - \mathbf{S}_-) \\ \mathbf{I}_x &= \frac{1}{2}(\mathbf{I}_+ + \mathbf{I}_-) \\ \mathbf{I}_y &= \frac{1}{2i}(\mathbf{I}_+ - \mathbf{I}_-) \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

On peut donc écrire l'équation (D.1) en utilisant (D.2) :

$$\mathcal{H}_{spin} = \frac{A_1}{4}(\mathbf{S}_+ \cdot \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_- \cdot \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+ \cdot \mathbf{I}_- + \mathbf{S}_- \cdot \mathbf{I}_-) + \frac{A_2}{4}(-\mathbf{S}_+ \cdot \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_- \cdot \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+ \cdot \mathbf{I}_- - \mathbf{S}_- \cdot \mathbf{I}_-) + A_3 \mathbf{I}_z \cdot \mathbf{S}_z$$

En utilisant les matrices de Pauli on trouve :

$$\mathcal{H}_{spin} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} A_3 & 0 & 0 & A_1 - A_2 \\ 0 & -A_3 & A_1 + A_2 & 0 \\ 0 & A_1 + A_2 & -A_3 & 0 \\ A_1 - A_2 & 0 & 0 & A_3 \end{pmatrix}$$

Ce qui, en diagonalisant, nous donne les vecteurs propres et les énergies propres :

$$\begin{aligned} |4_g\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) & \rightarrow & E_{4g} = \frac{A_3 + (A_1 - A_2)}{4} \\ |3_g\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle) & \rightarrow & E_{3g} = \frac{A_3 - (A_1 - A_2)}{4} \\ |2_g\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \uparrow\rangle + |\downarrow, \downarrow\rangle) & \rightarrow & E_{2g} = \frac{-A_3 + (A_1 - A_2)}{4} \\ |1_g\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \uparrow\rangle - |\downarrow, \downarrow\rangle) & \rightarrow & E_{1g} = \frac{-A_3 - (A_1 - A_2)}{4} \end{aligned}$$

D.3 Complément : Contrôle de la cohérence optique par polarisation des spins hors équilibre

D.3.1 Pulse d'excitation court

Quelques millisecondes après le pulse d'excitation court, l'état excité $|1A_e\rangle$ a relaxé et la population est redistribuée de la façon suivante :

$$\begin{cases} A_{1g} = (1 + \gamma_{1e,1g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{2g} = (1 + \gamma_{1e,2g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{3g} = (1 + \gamma_{1e,3g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{4g} = \gamma_{1e,4g} \frac{A_{tot}}{4} \\ B_{1g} = B_{2g} = B_{3g} = B_{4g} = \frac{B_{tot}}{4} \end{cases}$$

Le système va relaxer par processus de flip-flop selon les équations :

$$\begin{cases} \frac{dA_{ig}}{dt} = \sum_{j \neq i} \frac{W_{ij}}{B_{tot}} (A_{jg} B_{ig} - A_{ig} B_{jg}) \\ \frac{dB_{ig}}{dt} = \sum_{j \neq i} \frac{W_{ij}}{A_{tot}} (B_{jg} A_{ig} - B_{ig} A_{jg}) \end{cases}$$

À l'équilibre stationnaire, on a :

$$\begin{cases} \frac{dA_{ig,eq}}{dt} = 0 = \sum_{j \neq i} \frac{W_{ij}}{B_{tot}} (A_{jg,eq} B_{ig,eq} - A_{ig,eq} B_{jg,eq}) \\ \frac{dB_{ig,eq}}{dt} = 0 = \sum_{j \neq i} \frac{W_{ij}}{A_{tot}} (B_{jg,eq} A_{ig,eq} - B_{ig,eq} A_{jg,eq}) \end{cases}$$

Une solution à ce système d'équations non-linaires est :

$$\begin{cases} \frac{A_{ig,eq}}{B_{ig,eq}} = \frac{A_{tot}}{B_{tot}} \end{cases}$$

On peut donc écrire :

$$\begin{cases} A_{1g,eq} + B_{1g,eq} = (1 + \gamma_{1e,1g}) \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4} \\ A_{2g,eq} + B_{2g,eq} = (1 + \gamma_{1e,2g}) \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4} \\ A_{3g,eq} + B_{3g,eq} = (1 + \gamma_{1e,3g}) \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4} \\ A_{4g,eq} + B_{1g,eq} = \gamma_{1e,4g} \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4} \end{cases}$$

Combinant ces deux systèmes d'équations, on trouve :

$$\begin{cases} A_{1g,eq} = \frac{(1+\gamma_{1e,1g}) \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4}}{1 + \frac{A_{tot}}{B_{tot}}} = (1 + \beta_{A,1g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{2g,eq} = \frac{(1+\gamma_{1e,2g}) \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4}}{1 + \frac{A_{tot}}{B_{tot}}} = (1 + \beta_{A,2g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{3g,eq} = \frac{(1+\gamma_{1e,3g}) \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4}}{1 + \frac{A_{tot}}{B_{tot}}} = (1 + \beta_{A,3g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{4g,eq} = \frac{\gamma_{1e,4g} \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4}}{1 + \frac{A_{tot}}{B_{tot}}} = \beta_{A,4g} \frac{A_{tot}}{4} \\ B_{1g,eq} = \frac{(1+\gamma_{1e,1g}) \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4}}{1 + \frac{A_{tot}}{B_{tot}}} = (1 + \beta_{B,3g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{2g,eq} = \frac{(1+\gamma_{1e,2g}) \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4}}{1 + \frac{A_{tot}}{B_{tot}}} = (1 + \beta_{B,2g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{3g,eq} = \frac{(1+\gamma_{1e,3g}) \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4}}{1 + \frac{A_{tot}}{B_{tot}}} = (1 + \beta_{B,3g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{4g,eq} = \frac{\gamma_{1e,4g} \frac{A_{tot}}{4} + \frac{B_{tot}}{4}}{1 + \frac{A_{tot}}{B_{tot}}} = \beta_{B,4g} \frac{B_{tot}}{4} \end{cases}$$

avec $\beta_{A,ig} = \frac{1+\beta_{1e,ig} \frac{B_{tot}}{A_{tot}}}{1 + \frac{B_{tot}}{A_{tot}}}$ et $\beta_{B,ig} = \frac{1+\gamma_{1e,ig} \frac{A_{tot}}{B_{tot}}}{1 + \frac{A_{tot}}{B_{tot}}}$

D.3.2 Pulse optique long

Considérons maintenant que le pulse d'excitation est bien plus long que le temps de vie radiatif. Nous allons donc pouvoir considérer que la population dans le niveau $|4A_g\rangle$ va rester nulle durant la durée du pompage. En effet, chaque ion A qui va relaxer depuis $|1A_e\rangle$ dans $|4A_g\rangle$ va immédiatement être re-pompé. Les populations A vont donc se répartir de la façon suivante :

$$\begin{cases} A_{1g,eq} = (1 + \Gamma_{1g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{2g,eq} = (1 + \Gamma_{2g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{3g,eq} = (1 + \Gamma_{3g}) \frac{A_{tot}}{4} \\ A_{4g,eq} = 0 \end{cases}$$

avec :

$$\Gamma_{ig} = \frac{\gamma_{1e,ig}}{\gamma_{1e,1g} + \gamma_{1e,2g} + \gamma_{1e,3g}}$$

Si on considère ces populations fixées par le pompage optique, on peut écrire le système d'équations régissant le système :

$$\begin{cases} \frac{dA_{ig}}{dt} = 0 \\ \frac{dB_{ig}}{dt} = \sum_{j \neq i} \frac{W_{ij}}{A_{tot}} (B_{jg} A_{ig,eq} - B_{ig} A_{jg,eq}) \end{cases}$$

À l'équilibre effectif, on a :

$$\begin{cases} \frac{dA_{ig,eq}}{dt} = 0 \\ \frac{dB_{ig,eq}}{dt} = 0 = \sum_{j \neq i} \frac{W_{ij}}{A_{tot}} (B_{jg,eq} A_{ig,eq} - B_{ig,eq} A_{jg,eq}) \end{cases}$$

Une solution à ce système d'équations non-linéaires est donc toujours :

$$\begin{cases} \frac{A_{ig,eq}}{B_{ig,eq}} = \frac{A_{tot}}{B_{tot}} \end{cases}$$

On trouve donc :

$$\begin{cases} B_{1g,eq} = (1 + \Gamma_{1g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{2g,eq} = (1 + \Gamma_{2g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{3g,eq} = (1 + \Gamma_{3g}) \frac{B_{tot}}{4} \\ B_{4g,eq} = 0 \end{cases}$$

D.4 Simulation numérique

Script (langage *Matlab*):

```
clear all
%% Simulation numérique : pompage global

OBR = [0.14 0.07 0.05 0.74;
       0.06 0.19 0.71 0.04;
       0.08 0.68 0.17 0.07;
       0.72 0.06 0.07 0.15]; % matrice de taux de branchements
```

```

T_o = 1.3e-3; % T1 optique
Rpump = 1e5; % Taux de pompage optique
Tz = [100e-3, 100e-3, 100e-3]; % 1/Wij : flip-flops
TSLR=60; % spin-phonon
ntot=1000000; % nombre de spins
ratio = 0.001; % ratio A/B

%%

Tburns = 2; % temps de pompage
Tburns2 = 100; % temps de relaxation

% matrice sélectionnant la transition résonante avec le laser
%      1g 2g 3g 4g
matpump=[0 0 0 1 ; %1e
          0 0 0 0 ; %2e
          0 0 0 0 ; %3e
          0 0 0 0 ];%4e

% population initiale :
n0=[ratio ratio ratio ratio 1-ratio 1-ratio 1-ratio 1-ratio 0 0 0 0].*ntot/4;
[tinit,ninit]=simulate_rate_equantions_4levels_Sacha(n0,ratio,Tburns,Tz,TSLR, Rpump,matpump);
% population après pompage :
n1=ninit(end,:);
Rpump=0; % On arrête le pompage optique
[tinit2,ninit2]=simulate_rate_equantions_4levels_Sacha(n1,ratio,Tburns2,Tz,TSLR, Rpump,matpump);

%% Figures

for j=5:8
nchange(j-4)=(ninit(end,j))/((1-ratio)*ntot);
end

colorstring = 'kbgr';
h=figure(1)
hold on
plot(tinit,4*ninit(:,5))/((1-ratio)*ntot),'Color', colorstring(1))
plot(tinit,4*ninit(:,6))/((1-ratio)*ntot),'Color', colorstring(2))
plot(tinit,4*ninit(:,7))/((1-ratio)*ntot),'Color', colorstring(3))
plot(tinit,4*ninit(:,8))/((1-ratio)*ntot),'Color', colorstring(4))
legend('B_{1g}','B_{2g}','B_{3g}','B_{4g}')
plt1=Plot(h)

%%
for j=5:8
nchange2(j-4)=(ninit2(end,j))/((1-ratio)*ntot);
end

colorstring = 'kbgr';
g=figure(2)
hold on
plot(tinit2,4*ninit2(:,5))/((1-ratio)*ntot),'Color', colorstring(1))
plot(tinit2,4*ninit2(:,6))/((1-ratio)*ntot),'Color', colorstring(2))
plot(tinit2,4*ninit2(:,7))/((1-ratio)*ntot),'Color', colorstring(3))
plot(tinit2,4*ninit2(:,8))/((1-ratio)*ntot),'Color', colorstring(4))
legend('B_{1g}','B_{2g}','B_{3g}','B_{4g}')
plt2=Plot(g)

Fonction simulate_rate_equantions_4levels_Sacha.m:

function [t1,n1] = simulate_rate_equantions_4levels_Sacha(n0,ratio,timespan, Tz,TSLR, Rpump,matpump)

% T1 optique;
Ro = 1/1.3e-3;

```

```

% Taux de branchements
OBR = [0.14 0.07 0.05 0.74;
       0.06 0.19 0.71 0.04;
       0.08 0.68 0.17 0.07;
       0.72 0.06 0.07 0.15];

% Pompage
R = Rpump.*matpump.*(OBR');
Br = OBR.*Ro;

% Matrice des processus flip-flops , spin-phonons , pompage optique ,
% declins optiques

%
% 1gA      2gA      3gA      4gA      1gB      2gB      3gB      4gB      1e      2e      3e      4e
A=[0        1/TSLR    1/TSLR    1/TSLR    0          1/Tz(1)   1/Tz(2)  1/Tz(3)  Br(1,1)  Br(1,2)  Br(1,3)  Br(1,4);
  1/TSLR    0          1/TSLR    1/TSLR    1/Tz(1)    0          1/Tz(3)  1/Tz(2)  Br(2,1)  Br(2,2)  Br(2,3)  Br(2,4);
  1/TSLR    1/TSLR    0          1/TSLR    1/Tz(2)    1/Tz(3)    0          1/Tz(1)  Br(3,1)  Br(3,2)  Br(3,3)  Br(3,4);
  1/TSLR    1/TSLR    1/TSLR    0          1/Tz(3)    1/Tz(2)    1/Tz(1)    0        Br(4,1)  Br(4,2)  Br(4,3)  Br(4,4);
  0          1/Tz(1)   1/Tz(2)   1/Tz(3)   0          1/TSLR    1/TSLR    1/TSLR    0          0          0          0 ;
  1/Tz(1)   0          1/Tz(3)   1/Tz(2)   1/TSLR    0          1/TSLR    1/TSLR    0          0          0          0 ;
  1/Tz(2)   1/Tz(3)   0          1/Tz(1)   1/TSLR    1/TSLR    0          1/TSLR    0          0          0          0 ;
  1/Tz(3)   1/Tz(2)   1/Tz(1)   0          1/TSLR    1/TSLR    1/TSLR    0          0          0          0          0 ;
  R(1,1)    R(1,2)    R(1,3)    R(1,4)    0          0          0          0          0          0          0          0 ;
  R(2,1)    R(2,2)    R(2,3)    R(2,4)    0          0          0          0          0          0          0          0 ;
  R(3,1)    R(3,2)    R(3,3)    R(3,4)    0          0          0          0          0          0          0          0 ;
  R(4,1)    R(4,2)    R(4,3)    R(4,4)    0          0          0          0          0          0          0          0 ] ;

%%
dt=1e-5; % increment temporel
tspan = 0:dt:timespan; % vecteur temps
[t1,n1] = ode45(@eight_levels_pump,tspan,n0); % equation différentielle

function dnndt = eight_levels_pump(t,n)

% flip-flops
dnff = [(A(2,5)*n(2)*n(5)-A(1,6)*n(1)*n(6)+A(3,5)*n(3)*n(5)-A(7,1)*n(1)*n(7)+A(4,5)*n(4)*n(5)-A(8,1)*n(1)*n(8))...
        ./ (n(5)+n(6)+n(7)+n(8));
  (A(6,1)*n(1)*n(6)-A(2,5)*n(2)*n(5)+A(6,3)*n(3)*n(6)-A(2,7)*n(2)*n(7)+A(6,4)*n(4)*n(6)-A(2,8)*n(2)*n(8))...
  ./ (n(5)+n(6)+n(7)+n(8));
  (A(7,1)*n(1)*n(7)-A(3,5)*n(3)*n(5)+A(7,2)*n(2)*n(7)-A(3,6)*n(3)*n(6)+A(7,4)*n(4)*n(7)-A(3,8)*n(3)*n(8))...
  ./ (n(5)+n(6)+n(7)+n(8));
  (A(8,1)*n(1)*n(8)-A(4,5)*n(4)*n(5)+A(8,2)*n(2)*n(8)-A(4,6)*n(4)*n(6)+A(8,3)*n(3)*n(8)-A(4,7)*n(4)*n(7))...
  ./ (n(5)+n(6)+n(7)+n(8));
  (A(6,1)*n(1)*n(6)-A(2,5)*n(2)*n(5)+A(7,1)*n(1)*n(7)-A(3,5)*n(3)*n(5)+A(8,1)*n(1)*n(8)-A(4,5)*n(4)*n(5))...
  ./ (n(1)+n(2)+n(3)+n(4));
  (A(2,5)*n(2)*n(5)-A(1,6)*n(1)*n(6)+A(2,7)*n(2)*n(7)-A(3,6)*n(3)*n(6)+A(2,8)*n(2)*n(8)-A(4,6)*n(4)*n(6))...
  ./ (n(1)+n(2)+n(3)+n(4));
  (A(3,5)*n(3)*n(5)-A(1,7)*n(1)*n(7)+A(3,6)*n(3)*n(6)-A(2,7)*n(2)*n(7)+A(3,8)*n(3)*n(8)-A(4,7)*n(4)*n(7))...
  ./ (n(1)+n(2)+n(3)+n(4));
  (A(4,5)*n(4)*n(5)-A(1,8)*n(1)*n(8)+A(4,6)*n(4)*n(6)-A(2,8)*n(2)*n(8)+A(4,7)*n(4)*n(7)-A(3,8)*n(3)*n(8))...
  ./ (n(1)+n(2)+n(3)+n(4));
  0;
  0;
  0;
  0];

% spin-phonons
dnSLR = [A(1,2)*n(2)+A(1,3)*n(3)+A(1,4)*n(4)-(A(2,1)+A(3,1)+A(3,1))*n(1);
  A(2,1)*n(1)+A(2,3)*n(3)+A(2,4)*n(4)-(A(1,2)+A(3,2)+A(4,2))*n(2);
  A(3,1)*n(1)+A(3,2)*n(2)+A(3,4)*n(4)-(A(1,3)+A(2,3)+A(4,3))*n(3);
  A(4,1)*n(1)+A(4,2)*n(2)+A(4,3)*n(3)-(A(1,4)+A(2,4)+A(3,4))*n(4);
  A(1+4,2+4)*n(2+4)+A(1+4,3+4)*n(3+4)+A(1+4,4+4)*n(4+4)-(A(2+4,1+4)+A(3+4,1+4)+A(3+4,1+4))*n(1+4);
  A(2+4,1+4)*n(1+4)+A(2+4,3+4)*n(3+4)+A(2+4,4+4)*n(4+4)-(A(1+4,2+4)+A(3+4,2+4)+A(4+4,2+4))*n(2+4);

```

```

A(3+4,1+4)*n(1+4)+A(3+4,2+4)*n(2+4)+A(3+4,4+4)*n(4+4)-(A(1+4,3+4)+A(2+4,3+4)+A(4+4,3+4))*n(3+4);
A(4+4,1+4)*n(1+4)+A(4+4,2+4)*n(2+4)+A(4+4,3+4)*n(3+4)-(A(1+4,4+4)+A(2+4,4+4)+A(3+4,4+4))*n(4+4);
0
0
0
0];

% Excitation et relaxation optique
dnOpt=[A(1,9)*n(9)+A(1,10)*n(10)+A(1,11)*n(11)+A(1,12)*n(12)-A(9,1)*n(1)-A(10,1)*n(1)-A(11,1)*n(1)-A(12,1)*n(1);
A(2,9)*n(9)+A(2,10)*n(10)+A(2,11)*n(11)+A(2,12)*n(12)-A(9,2)*n(2)-A(10,2)*n(2)-A(11,2)*n(2)-A(12,2)*n(2);
A(3,9)*n(9)+A(3,10)*n(10)+A(3,11)*n(11)+A(3,12)*n(12)-A(9,3)*n(3)-A(10,3)*n(3)-A(11,3)*n(3)-A(12,3)*n(3);
A(4,9)*n(9)+A(4,10)*n(10)+A(4,11)*n(11)+A(4,12)*n(12)-A(9,4)*n(4)-A(10,4)*n(4)-A(11,4)*n(4)-A(12,4)*n(4);
0;
0;
0;
0;
A(9,1)*n(1)+A(9,2)*n(2)+A(9,3)*n(3)+A(9,4)*n(4)-A(1,9)*n(9)-A(1,10)*n(9)-A(1,11)*n(9)-A(1,12)*n(9);
A(10,1)*n(1)+A(10,2)*n(2)+A(10,3)*n(3)+A(10,4)*n(4)-A(2,9)*n(10)-A(2,10)*n(10)-A(2,11)*n(10)-A(2,12)*n(10);
A(11,1)*n(1)+A(11,2)*n(2)+A(11,3)*n(3)+A(11,4)*n(4)-A(3,9)*n(11)-A(3,10)*n(11)-A(3,11)*n(11)-A(3,12)*n(11);
A(12,1)*n(1)+A(12,2)*n(2)+A(12,3)*n(3)+A(12,4)*n(4)-A(4,9)*n(12)-A(4,10)*n(12)-A(4,11)*n(12)-A(4,12)*n(12)];

dnndt = (dnff+dnSLR+dnOpt);
end
end
end

```

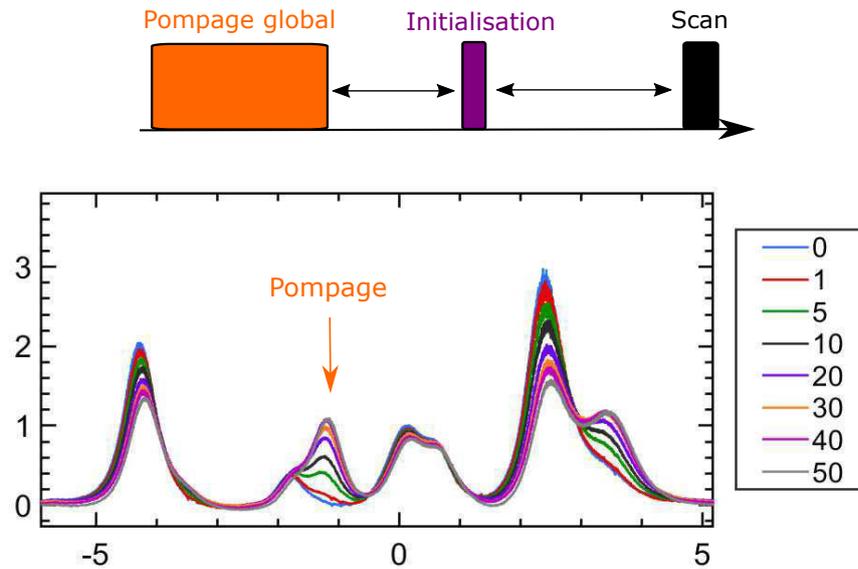


Fig. D.2 Haut : Séquence de repompage. Bas : spectres d'absorption mesurés après 10 s de pompage global suivi d'un pulse d'initialisation contenant n scans du laser au travers du massif d'absorption. Les nombres n correspondant à chaque courbe sont visibles dans la légende placée à la droite de la figure.

D.5 Initialisation du système

Le système est initialisé avant chaque séquence (comme par exemple V.19 A) et B) ou bien V.20). Pour cela, le laser scanne 50 fois le massif d'absorption en entier. La figure D.2 montre l'effet du nombre de scan sur le changement de distribution de population. La séquence utilisée consiste en un pulse de pompage global de 10 s, puis le pulse d'initialisation avec n scans est envoyé. Ensuite on réalise un scan du massif d'absorption avec le laser. On voit qu'au bout de 50 scans, le système a retrouvé une distribution de population très proche de celle de l'équilibre thermique. Cette séquence permet d'avoir un système toujours dans le même état en début de chaque séquence, de façon à pouvoir comparer les différentes mesures.

Annexe E

Complément : Intérêt de l'état excité optique

E.1 Mesure de RHS au-delà de 1 GHz

Des mesures de RHS ont été réalisées à plus hautes fréquences. Pour ces mesures, un analyseur spectral *HP 70001A* combiné à une source RF *HP 70904A* ont été utilisés. La puissance RF en sortie de source est de -10 dBm. L'onde est amplifiée (+33 dB) avant d'être envoyée dans le cryostat.

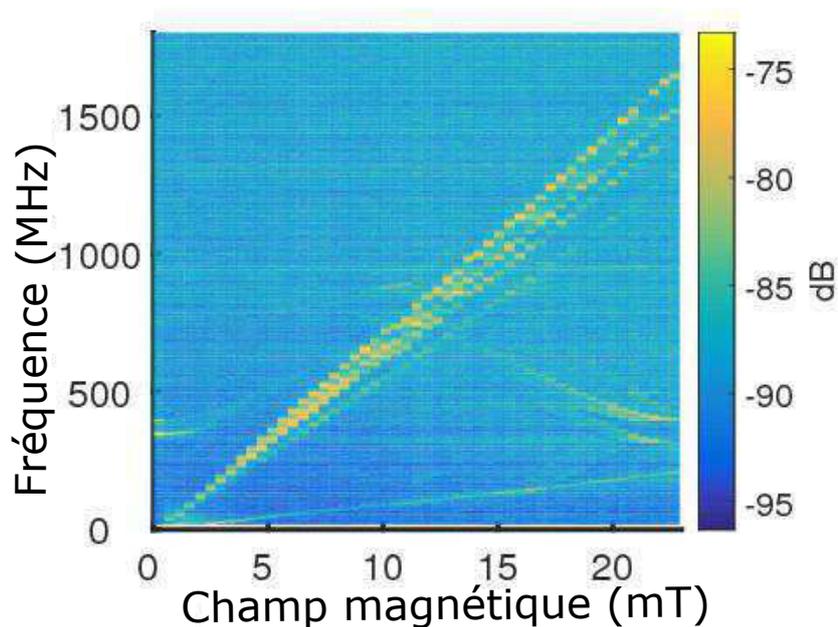


Fig. E.1 A) Mesure RHS à 3 K de Er^{3+} dans le site 1 de Y_2SiO_5 . La direction du champ magnétique est proche de l'axe D_1 .

E.2 Population dans l'état excité

Durant les mesures de diffusion Raman Hétérodyne ainsi que d'échos de spin, le laser est envoyé sans interruption dans l'échantillon. Sur la durée de l'expérience, la bande spectrale d'excitation du laser $\Delta\nu \approx 1$ MHz est bien supérieure à la largeur homogène des ions Er^{3+} ($T_{2,opt} \approx 3 \mu\text{s}$ aux champs magnétiques faibles) [207].

L'intensité du laser est donnée par :

$$I_p = \frac{2P}{\pi\omega_0^2}$$

Avec P la puissance du laser et ω_0 le rayon du faisceau laser au niveau de l'échantillon.

Pour estimer la section efficace des ions Er^{3+} résonnants avec le laser, on calcule la section efficace totale des ions dans le site 1 :

$$\sigma_{tot} = \frac{\pi\Gamma_{inh,opt}\alpha_0}{2}$$

Cette section efficace correspond à l'intégrale d'une Lorentzienne de largeur $\Gamma_{inh,opt}$ et de maximum α_0 .

Ce qui donne une section efficace par ion de [234] :

$$\sigma_0 = \frac{\pi\Gamma_{inh,opt}\alpha_0}{2N} = 1.1 \times 10^{-8} \text{cm}^2\text{Hz}$$

avec N le nombre d'ions Er^{3+} dans le site 1, et $\Gamma_{inh,opt} = 390$ MHz la largeur inhomogène optique.

Le nombre d'ions dans l'état excité se calcule :

$$n_e = \frac{1}{2 + \frac{h\nu\Delta\nu}{\sigma_0 I_p T_{1,opt}}} \approx 0.5$$

avec $T_{1,opt}$ le temps de vie de l'état excité optique.

Pour les ions Er^{3+} résonnants avec le laser, on a donc la moitié de la population dans l'état excité du fait de l'excitation laser. La proportion de population entre l'état excité optique et l'état fondamental est donc de :

$$\frac{2\Gamma_{inh,opt}}{\Delta\nu} \approx 800$$

E.3 Relaxation des spins dans l'état excité en fonction de la température

Les variations de T_{1e} en fonction de la température déterminées expérimentalement (visibles sur la figure VI.7) peuvent être modélisées par la contribution d'un processus

Tableau E.1 – Paramètres ajustés pour T_{1e} .

$\alpha_{O,e}$	Δ_e	R_s	$T_{1,opt}$
$1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$	50 K	840 s^{-1}	9 ms

spin-réseau et d'une excitation optique tel que :

$$\frac{1}{T_{1e}} = \alpha_{D,e} g_e^3 B^5 \coth\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) + \alpha_{R,e} T^9 + \alpha_{O,e} e^{-\frac{\Delta_e}{kT}} + R_{opt}$$

Les deux premiers termes représentent la contribution des processus direct et Raman. Ils sont négligeables dans les conditions de température et de champ magnétique utilisées ici. Les variations de T_{1e} ont pu être ajustées en utilisant seulement les deux derniers termes qui correspondent au processus Orbach, et au taux d'émission et d'absorption de photons de l'état excité.

Les paramètres ajustés sont répertoriés dans le tableau E.1. R_{opt} représente le taux de relaxation optique total du niveau. Il peut s'écrire :

$$R_{opt} = R_s + \frac{1}{T_{1,opt}}$$

où R_s représente la contribution de relaxation induite par l'excitation laser.

Il est possible de calculer une estimation de $R_s = 540 \text{ s}^{-1} = \frac{1}{1.8 \text{ ms}}$. Ce calcul est détaillé dans [218].

E.4 Diffusion spectrale instantanée

La diffusion spectrale instantanée est un phénomène de décohérence dû à l'application du pulse π lors de la séquence d'écho de spin. Lorsque la bande spectrale du pulse envoyé est plus large que la largeur inhomogène de spin, ce qui est le cas dans notre mesure (pulse de 150 ns \approx 42 MHz contre $\Gamma_{inh,spin} = 10$ MHz), une estimation du temps de cohérence peut être faite à partir de la largeur dipolaire :

$$T_{2,ISD} = \frac{1}{\Delta\omega_{1/2}}$$

Si l'on reprend les mêmes conditions que pour l'estimation de la diffusion spectrale due aux flip-flops, on calcule :

- $T_{2,ISD,1e} \leq 1.5 \text{ ms}$
- $T_{2,ISD,1g} \leq 1.1 \text{ } \mu\text{s}$
- $T_{2,ISD,2g} \leq 100 \text{ ns}$

Nous voyons ici, que pour une excitation RF telle que celle que l'on utilise ici, le temps de cohérence est sévèrement impacté pour les ions dans l'état fondamental du fait de la grande population.

Annexe F

Complement : Effet du désordre sur les largeurs des raies optiques et de spin dans $\text{Er}^{3+}, \text{Sc}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$

F.1 Analyse de la dépendance angulaire des largeurs de raies RPE dans $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ et $\text{Er}^{3+}, \text{Sc}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$

Dans cette section, l'analyse de la dépendance angulaire des largeurs de raies RPE est traitée en considérant une distribution de facteurs g des ions Er^{3+} dans le cristal. L'ion Er^{3+} a un spin effectif 1/2 dont le facteur g peut s'écrire [109]:

$$g^2 = \mathbf{n}^T(\mathbf{g}\mathbf{g}^T)\mathbf{n} \quad (\text{F.1})$$

\mathbf{n} représente le vecteur direction unitaire du champ magnétique \mathbf{B} .

Quand le champ magnétique effectue une rotation d'un angle θ dans un plan fixe, les valeurs de g peuvent s'écrire sous la forme :

$$g^2(\theta) = a \cdot \cos^2(\theta) + 2b \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\theta) + c \cdot \sin^2(\theta) \quad (\text{F.2})$$

Les paramètres a , b et c sont des constantes déterminées à partir du tenseur \mathbf{g} . La figure F.1 montre l'ajustement à l'équation (F.2) des valeurs expérimentales de g^2 pour les deux échantillons avec et sans scandium. Les valeurs de a , b et c sont répertoriées dans le tableau F.1. Les légères différences viennent du fait que le plan de rotation du champ magnétique n'est pas exactement le même pour les deux échantillons.

Imaginons maintenant qu'on ait un tenseur de perturbations $\Delta\mathbf{g}$ qui décrit les distributions de \mathbf{g} induite par des environnements locaux différents dans la matrice cristalline. En se servant de l'équation (F.1), on a :

$$(g + \Delta g)^2 = \mathbf{n}^T[(\mathbf{g} + \Delta\mathbf{g})(\mathbf{g} + \Delta\mathbf{g})^T]\mathbf{n}$$

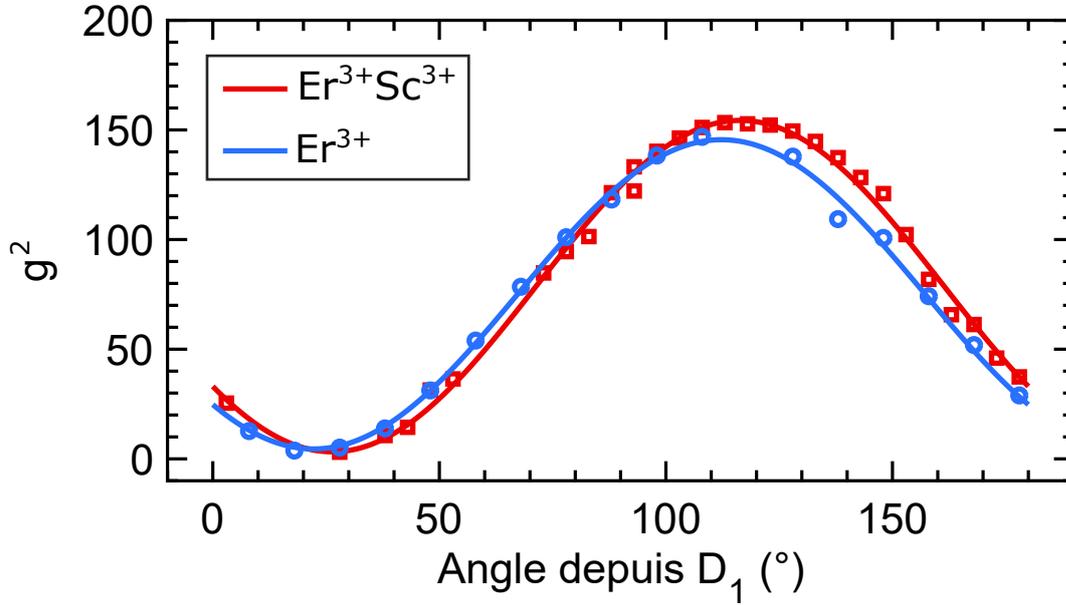


Fig. F.1 Variations angulaires de g^2 et ajustement correspondant à l'équation (F.2). Les paramètres sont répertoriés dans le tableau F.1.

Échantillon	Paramètre	a	b	c
$Er^{3+}:Y_2SiO_5$	g^2	24 ± 3	-49 ± 2	123 ± 3
$Er^{3+}, Sc^{3+}:Y_2SiO_5$	g^2	33 ± 3	-60 ± 3	124 ± 3
$Er^{3+}:Y_2SiO_5$	$g\Delta g (\times 100)$	5 ± 1	-8 ± 1	21 ± 1
$Er^{3+}, Sc^{3+}:Y_2SiO_5$	$g\Delta g (\times 100)$	12.5×5	12.5×-8	12.5×21

Tableau F.1 – Paramètres décrivant les variations angulaires de g_{eff}^2 et $g\Delta g$ pour les deux échantillons dans le plan D_1D_2 . Ces paramètres sont ajustés à partir des équations (F.2) et (F.4).

que l'on peut simplifier au premier ordre :

$$g\Delta g = \frac{1}{2}\mathbf{n}^T(\mathbf{g}\Delta\mathbf{g}^T + \Delta\mathbf{g}\mathbf{g}^T)\mathbf{n} \quad (\text{F.3})$$

De la même façon que dans l'équation (F.2), en utilisant (F.3) on trouve que dans le plan D_1D_2 , $g\Delta g$ peut s'écrire :

$$g\Delta g(\theta) = a' \cdot \cos^2(\theta) + 2b' \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\theta) + c' \cdot \sin^2(\theta) \quad (\text{F.4})$$

Si notre hypothèse d'un tenseur de perturbation $\Delta\mathbf{g}$ causant l'élargissement des raies est vraie, les variations angulaires de $g\Delta g$ devraient suivre l'équation (F.4). La figure F.2 montre les variations de $g\Delta g(\theta)$ mesurées dans le plan D_1D_2 pour les deux échantillons. L'équation (F.4) donne un ajustement relativement satisfaisant aux données expérimentales pour les deux échantillons sauf dans la région située entre 90° et 140° (entre les barres verticales) qui a été exclue de cet ajustement. Les coefficients a' , b' et c' ainsi déterminés sont répertoriés dans le tableau F.1. Seul un coefficient de proportionnalité de 12.5 sépare les valeurs pour $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ et pour $\text{Er}^{3+},\text{Sc}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. La zone située entre 90° et 140° correspond aux plus grandes valeurs de g pour les Er^{3+} dans le site 1. Dans cette zone, l'équation (F.4) ne semble pas décrire les variations de $g\Delta g$ dans aucun des deux échantillons. L'élargissement prédit par cette équation est bien supérieur à celui mesuré. Une étude complémentaire faisant varier le champ magnétique dans les plans bD_1 et bD_2 pourrait apporter des informations supplémentaires sur les tenseurs $\mathbf{g}\mathbf{g}^T$ et $(\mathbf{g}\Delta\mathbf{g}^T + \Delta\mathbf{g}\mathbf{g}^T)$.

Pour conclure, une partie de l'élargissement observé provient d'un terme de distribution de tenseur \mathbf{g} , $\Delta\mathbf{g}$, dû aux distributions de contraintes. En revanche, d'autres contributions semblent exister. Une étude plus poussée sur ces phénomènes d'élargissement de raies de spin pourrait être réalisée dans d'autres orientations de champ magnétique, ou bien pour une autre fréquence RPE.

F.2 Étude de la diffusion spectrale pour $B > 200$ mT

Il est possible de comprendre les variations de la largeur homogène à champs plus élevés (> 0.2 T) grâce à un modèle de diffusion spectrale similaire à celui décrit au paragraphe VI.2.4 ainsi que dans d'autres études précédentes [64, 90]. Ce modèle est décrit par une largeur homogène effective composée de Γ_0 , la contribution intrinsèque, ainsi que de Γ_{SD} , la largeur spectrale dynamique provoquée par les relaxations de taux R des ions créant la diffusion spectrale. De la même façon que dans la section VI.2.4, on peut calculer le temps de cohérence (VI.4):

$$T_2 = \frac{2\Gamma_0}{\Gamma_{\text{SD}}R} \times \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\Gamma_{\text{SD}}R}{\pi\Gamma_0^2}}\right) \quad (\text{F.5})$$

Afin de déterminer correctement ces paramètres Γ_0 , Γ_{SD} et R , il est nécessaire de mesurer des déclins d'échos 3-pulses. En revanche il est possible d'estimer le produit $\Gamma_{\text{SD}}R$ à partir de l'équation (F.5). On s'attend à ce que $\Gamma_{\text{SD}}R$ soit décrit de cette façon [90, 235] :

$$\Gamma_{\text{SD}}R = \sum_i a_i g_i^3 B^5 \coth\left(\frac{g_i \mu_B B}{2k_B T}\right) \text{sech}^2\left(\frac{g_i \mu_B B}{2k_B T}\right)$$

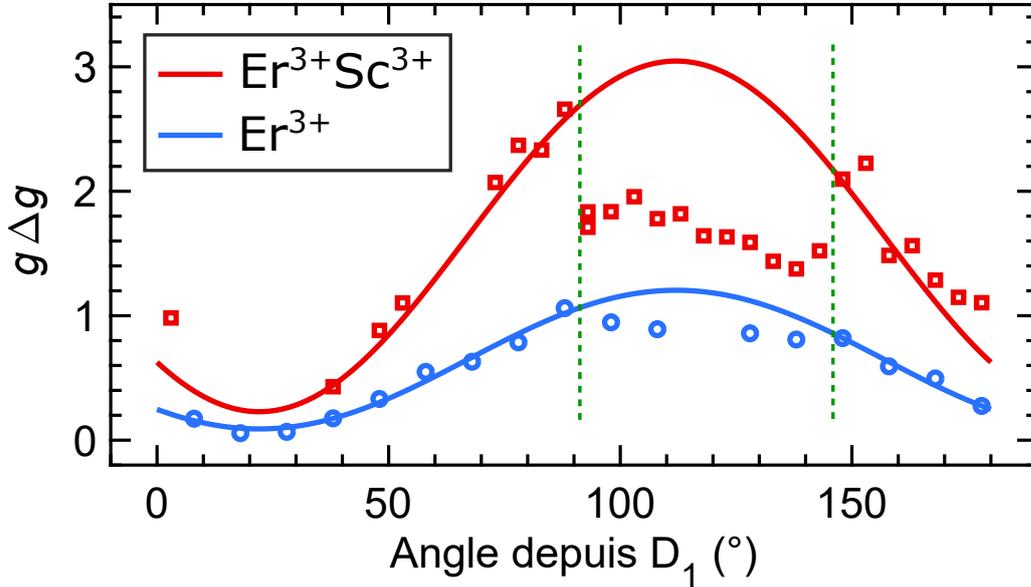


Fig. F.2 Variations angulaires de $g\Delta g$ et ajustement correspondant à l'équation (F.4). Les paramètres sont répertoriés dans le tableau F.1.

Avec $i \in \{1,2\}$ qui représente le site cristallographique, car les ions Er^{3+} dans les deux sites contribuent à la diffusion spectrale. a_i est un paramètre décrivant l'amplitude de cette diffusion spectrale de la part de chacun d'entre eux et g_i représente le facteur g effectif de Er^{3+} dans le site correspondant pour un champ magnétique orienté à 5° de D_2 dans le plan D_1D_2 ($g_1 = 11$, $g_2 = 4.1$). À ces températures, concentrations et champs magnétiques, on s'attend à ce que le phénomène de relaxation prédominant pour les spins d' Er^{3+} soit le processus spin-phonon direct (comme nous l'avons vu dans le chapitre IV pour $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$). L'ajustement à ce modèle (légèrement modifié¹) aux données expérimentales est présenté figure VI.12 avec les différentes contributions venant des Er^{3+} dans les deux sites. Il permet de déterminer les paramètres a_1 , a_2 et Γ_0 . L'ajustement aux données expérimentales est correct, cependant il reste très approximatif entre 500 mT et 1.5 T. Ceci peut être dû au fait que le modèle de diffusion spectrale utilisé ici ne prend pas en compte la forte anisotropie des tenseurs \mathbf{g} . Les valeurs ainsi déterminées sont $\Gamma_0 = 70$ Hz, $a_1 = 57$ kHz²/T⁵ et $a_2 = 0.33$ kHz²/T⁵. La diffusion spectrale due aux Er^{3+} dans le site 1 est donc bien plus importante que celle de ceux dans le site 2, comme on le voit également d'après leurs contributions respectives sur la figure VI.12. Cela vient du fait que pour cette orientation du champ magnétique, le facteur g effectif du site 1 est bien plus grand que celui du site 2 (11 contre 4.1) et que le taux de relaxation par le processus direct à un phonon possède une dépendance en g^3 .

1. Dans ce modèle est incorporé un facteur supplémentaire augmentant artificiellement l'énergie Zeeman ($\times 1.4$), qui peut être également vu comme un abaissement de l'énergie d'activation thermique. Ce facteur permet un meilleur accord avec les données expérimentales. Le point à 70 mT est exclu de l'ajustement.

Bibliographie

- [1] C. BENNETT & G. BRASSARD; «Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing»; IEEE Press p. 175–179 (1984). 1, 3
- [2] R. P. FEYNMAN; «Simulating physics with computers»; International Journal of Theoretical Physics **21**, p. 467–488 (1982); ISSN 00207748; URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02650179>; 9508027. 1
- [3] D. AHARONOV; «Quantum Computation»; Physics World **5** (1998); ISSN 00158208; URL http://dx.doi.org/10.1142/9789812815569_0007; 9812037. 1
- [4] J. STOLZE & D. SUTER; *Quantum Computing* (Berlin) (2008). 1
- [5] M. NIELSEN & I. CHUANG; *Quantum computation and quantum information* (2000); ISBN 978-1-107-00217-3; URL <http://dx.doi.org/10.1017/CB09780511976667>; arXiv:1011.1669v3. 1
- [6] P. SHOR; «Algorithms for quantum computation: discrete logarithms and factoring»; Proceedings 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science p. 124–134 (1994); ISSN 0272-5428; URL <http://dx.doi.org/10.1109/SFCS.1994.365700>; 9605043. 2
- [7] D. BECKMAN, A. N. CHARI, S. DEVABHAKTUNI & J. PRESKILL; «Efficient networks for quantum factoring»; Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics **54**, p. 1034–1063 (1996); ISSN 10941622; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.54.1034>; 9602016. 2
- [8] T. MONZ, P. SCHINDLER, J. T. BARREIRO, M. CHWALLA, D. NIGG, W. A. COISH, M. HARLANDER, W. HÄNSEL, M. HENNRICH & R. BLATT; «14-qubit entanglement: Creation and coherence»; Physical Review Letters **106**, p. 1–4 (2011); ISSN 00319007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.130506>; 1009.6126. 2
- [9] A. EINSTEIN, B. PODOLSKY & N. ROSEN; «Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?»; Physical Review **47**, p. 777–780 (1935); ISSN 0031-899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.47.777>; 0701001. 2
- [10] A. ASPECT, J. DALIBARD & G. ROGER; «Experimental test of Bell's inequalities using time-varying analyzers»; Physical Review Letters **49**, p. 1804–1807 (1982); ISSN 00319007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1804>. 2
- [11] W. TITTEL, J. BRENDEL, H. ZBINDEN & N. GISIN; «Violation of bell inequalities by photons more than 10 km apart»; Physical Review Letters **81**, p. 3563–

- 3566 (1998); ISSN 10797114; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3563>; 9806043. 2
- [12] D. BOUWMEESTER, J.-W. PAN, K. MATTLE, M. EIBL, H. WEINFURTER & A. ZEILINGER; «Experimental quantum teleportation»; *Nature* **390**, p. 575–579 (1997); ISSN 0028-0836; URL <http://dx.doi.org/10.1038/37539>. 2
- [13] C. H. BENNETT, G. BRASSARD, C. CRÉPEAU, R. JOZSA, A. PERES & W. K. WOOTTERS; «Teleporting an unknown quantum state via dual classical and Einstein-Podolsky-Rosen channels»; *Physical Review Letters* **70**, p. 1895–1899 (1993); ISSN 0031-9007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.1895>; 9710013. 2
- [14] N. GISIN, G. RIBORDY, W. TITTEL & H. ZBINDEN; «Quantum cryptography»; *Reviews of Modern Physics* **74**, p. 145–195 (2002); ISSN 00346861; URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.74.145>; 0101098. 3
- [15] H. J. KIMBLE; «The quantum internet»; *Nature* **453**, p. 1023–1030 (2008); ISSN 14764687; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature07127>; 0806.4195. 3
- [16] C. SIMON; «Towards a global quantum network»; *Nature Photonics* **11**, p. 678–680 (2017); ISSN 1749-4885; URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41566-017-0032-0>. 3
- [17] R. URSIN, F. TIEFENBACHER, T. SCHMITT-MANDERBACH, H. WEIER, T. SCHEIDL, M. LINDENTHAL, B. BLAUENSTEINER, T. JENNEWAIN, J. PERDIGUES, P. TROJEK, B. ÖMER, M. FÜRST, M. MEYENBURG, J. RARITY, Z. SODNIK, C. BARBIERI, H. WEINFURTER & A. ZEILINGER; «Entanglement-based quantum communication over 144km»; *Nature Physics* **3**, p. 481–486 (2007); ISSN 17452473; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys629>; arXiv:1203.0980. 3
- [18] B. KORZH, C. C. W. LIM, R. HOULMANN, N. GISIN, M. J. LI, D. NOLAN, B. SANGUINETTI, R. THEW & H. ZBINDEN; «Provably secure and practical quantum key distribution over 307km of optical fibre»; *Nature Photonics* **9**, p. 163–168 (2015); ISSN 17494893; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.327>; 1407.7427. 3
- [19] A. BOARON, G. BOSO, D. RUSCA, C. VULLIEZ, C. AUTEBERT, M. CALOZ, M. PERRENOUD, G. GRAS, F. BUSSIÈRES, M.-J. LI, D. NOLAN, A. MARTIN & H. ZBINDEN; «Secure Quantum Key Distribution over 421 km of Optical Fiber»; *Physical Review Letters* **121**, p. 190502 (2018); ISSN 0031-9007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.190502>; 1807.03222. 4
- [20] CORNING; «Corning SMF-28 Ultra Optical Fiber Fiber : product Information»; Rapport technique November (2014); URL <http://www.corning.com/WorkArea/showcontent.aspx?id=65789>. 4
- [21] N. SANGOUARD, C. SIMON, H. DE RIEDMATTEN & N. GISIN; «Quantum repeaters based on atomic ensembles and linear optics»; *Reviews of Modern Physics* **83**, p. 33–80 (2011); ISSN 00346861; URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.33>; 0906.2699. 4
- [22] C. SIMON, M. AFZELIUS, J. APPEL, A. BOYER DE LA GIRODAY, S. J. DEWHURST, N. GISIN, C. Y. HU, F. JELEZKO, S. KRÖLL, J. H. MÜLLER, J. NUNN, E. S. POLZIK, J. G. RARITY, H. DE RIEDMATTEN, W. ROSENFELD, a. J. SHIELDS, N. SKÖLD,

- R. M. STEVENSON, R. THEW, I. a. WALMSLEY, M. C. WEBER, H. WEINFURTER, J. WRACHTRUP & R. J. YOUNG; «Quantum memories»; *European Physical Journal D* **58**, p. 1–22 (2010); ISSN 14346060; URL <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2010-00103-y>; 1003.1107. 4, 158
- [23] W. TITTEL, M. AFZELIUS, T. CHANELIÈRE, R. CONE, S. KRÖLL, S. MOISEEV & M. SELLARS; «Photon-echo quantum memory in solid state systems»; *Laser & Photonics Reviews* **4**, p. 244–267 (2010); ISSN 18638880; URL <http://dx.doi.org/10.1002/lpor.200810056>. 4, 5
- [24] M. AFZELIUS, C. SIMON, H. DE RIEDMATTEN & N. GISIN; «Multimode quantum memory based on atomic frequency combs»; *Physical Review A* **79**, p. 1–9 (2009); ISSN 10502947; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.79.052329>; 0805.4164. 5, 7
- [25] S. A. MOISEEV, S. N. ANDRIANOV & F. F. GUBAIDULLIN; «Efficient multimode quantum memory based on photon echo in an optimal QED cavity»; *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics* **82**, p. 1–6 (2010); ISSN 10502947; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.82.022311>; 1004.1370. 5
- [26] M. AFZELIUS & C. SIMON; «Impedance-matched cavity quantum memory»; *Physical Review A* **82**, p. 022310 (2010); ISSN 1050-2947; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.82.022310>; 1004.2469. 5
- [27] A. I. LVOVSKY, B. C. SANDERS & W. TITTEL; «Optical quantum memory»; *Nature Photonics* **3**, p. 706–714 (2009); ISSN 17494885; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2009.231>; arXiv:1002.4659v3. 5
- [28] P. GOLDNER, A. FERRIER & O. GUILLOT-NOËL; *Rare Earth-Doped Crystals for Quantum Information Processing*; tome 46 (Elsevier, Amsterdam) (2015); ISBN 9780874216561; URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63260-9.00267-4>. 6, 33, 59
- [29] M. LOVRIĆ, D. SUTER, A. FERRIER & P. GOLDNER; «Faithful Solid State Optical Memory with Dynamically Decoupled Spin Wave Storage»; *Physical Review Letters* **111**, p. 020503 (2013); ISSN 0031-9007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.020503>. 6, 51
- [30] G. WOLFOWICZ, H. MAIER-FLAIG, R. MARINO, A. FERRIER, H. VEZIN, J. J. L. MORTON & P. GOLDNER; «Coherent Storage of Microwave Excitations in Rare-Earth Nuclear Spins»; *Physical Review Letters* **114**, p. 170503 (2015); ISSN 0031-9007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.170503>. 6, 9, 10, 28, 40, 51, 53, 88, 101, 102, 103, 154, 171
- [31] C. W. THIEL, T. BÖTTGER & R. L. CONE; «Rare-earth-doped materials for applications in quantum information storage and signal processing»; *Journal of Luminescence* **131**, p. 353–361 (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.12.015>. 6, 21, 33, 51, 63, 114, 143, 158, 165
- [32] R. W. EQUALL, Y. SUN, R. L. CONE & R. M. MACFARLANE; «Ultraslow Optical Dephasing in Eu³⁺:Y₂SiO₅»; *Physical Review Letters* **72**, p. 2179–2182 (1994); ISSN 0031-9007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.2179>. 6, 11, 21, 51, 139

- [33] T. BÖTTGER, C. THIEL, R. CONE & Y. SUN; «Effects of magnetic field orientation on optical decoherence in Er³⁺:Y₂SiO₅»; *Physical Review B* **79**, p. 1–8 (2009); ISSN 1098-0121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115104>. 6, 8, 21, 72, 134, 139
- [34] E. SAGLAM YUREK, J. JIN, V. B. VERMA, M. D. SHAW, F. MARSILI, S. W. NAM, D. OBLAK & W. TITTEL; «Quantum storage of entangled telecom-wavelength photons in an erbium-doped optical fibre»; *Nature Photonics* **9**, p. 83–87 (2015); ISSN 17494893; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.311>; 1409.0831. 6
- [35] N. KUNKEL, J. BARTHOLOMEW, S. WELINSKI, A. FERRIER, A. IKESUE & P. GOLDNER; «Dephasing mechanisms of optical transitions in rare-earth-doped transparent ceramics»; *Physical Review B* **94**, p. 184301 (2016); ISSN 2469-9950; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.184301>. 6
- [36] A. PERROT, P. GOLDNER, D. GIAUME, M. LOVRIĆ, C. ANDRIAMIADAMANANA, R. R. GONÇALVES & A. FERRIER; «Narrow optical homogeneous linewidths in rare earth doped nanocrystals»; *Physical Review Letters* **111**, p. 1–5 (2013); ISSN 00319007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.203601>. 6
- [37] J. G. BARTHOLOMEW, K. DE OLIVEIRA LIMA, A. FERRIER & P. GOLDNER; «Optical Line Width Broadening Mechanisms at the 10 kHz Level in Eu³⁺:Y₂O₃ Nanoparticles»; *Nano Letters* **17**, p. 778 (2017); ISSN 1530-6984; URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03949>. 6
- [38] A. L. ALEXANDER, J. J. LONGDELL & M. J. SELLARS; «Measurement of the ground-state hyperfine coherence time of ¹⁵¹Eu³⁺:Y₂SiO₅»; *Journal of the Optical Society of America B* **24**, p. 2479 (2007); ISSN 0740-3224; URL <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.24.002479>. 6
- [39] A. ARCANGELI, M. LOVRIĆ, B. TUMINO, A. FERRIER & P. GOLDNER; «Spectroscopy and coherence lifetime extension of hyperfine transitions in ¹⁵¹Eu³⁺:Y₂SiO₅»; *Physical Review B* **89**, p. 184305 (2014); ISSN 1098-0121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.184305>. 6
- [40] M. F. PASCUAL-WINTER, R.-C. TONGNING, T. CHANELIÈRE & J.-L. LE GOUËT; «Spin coherence lifetime extension in Tm³⁺:YAG through dynamical decoupling»; *Physical Review B* **86**, p. 184301 (2012); ISSN 1098-0121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.184301>. 6
- [41] M. ZHONG, M. P. HEDGES, R. L. AHLEFELDT, J. G. BARTHOLOMEW, S. E. BEAVAN, S. M. WITTIG, J. J. LONGDELL & M. J. SELLARS; «Optically addressable nuclear spins in a solid with a six-hour coherence time»; *Nature* **517**, p. 177–180 (2015); ISSN 0028-0836; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature14025>. 6, 7, 21, 31, 49, 77, 80, 114
- [42] M. LOVRIĆ, P. GLASENAPP, D. SUTER, B. TUMINO, A. FERRIER, P. GOLDNER, M. SABOONI, L. RIPPE & S. KRÖLL; «Hyperfine characterization and spin coherence lifetime extension in Pr³⁺:La₂(WO₄)₃»; *Physical Review B* **84**, p. 1–9 (2011); ISSN 10980121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.104417>. 7, 31, 77, 80, 114
- [43] G. HEINZE, C. HUBRICH & T. HALFMANN; «Coherence time extension in Pr³⁺: Y₂SiO₅ by self-optimized magnetic fields and dynamical decoupling»; *Physical Review*

- A - Atomic, Molecular, and Optical Physics **89**, p. 1–6 (2014); ISSN 10941622; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.89.053825>. 7, 77
- [44] M. RANČIĆ, M. P. HEDGES, R. L. AHLEFELDT & M. J. SELLARS; «Coherence time of over a second in a telecom-compatible quantum memory storage material»; Nature Physics **14**, p. 50 (2017); ISSN 1745-2473; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys4254>. 7, 8, 21, 38, 53
- [45] G. LIU & B. JACQUIER; *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*; Springer Series in Materials Science, tome 83 (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg) (2005); ISBN 3-540-23886-7; URL <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-28209-2>. 7, 11, 14, 26, 62
- [46] F. KÖNZ, Y. SUN, C. W. THIEL, R. L. CONE, R. W. EQUALL, R. L. HUTCHESON & R. M. MACFARLANE; «Temperature and concentration dependence of optical dephasing, spectral-hole lifetime, and anisotropic absorption in Eu³⁺:Y₂SiO₅»; Physical Review B **68**, p. 085 109 (2003); ISSN 0163-1829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.085109>. 7, 16, 25, 60
- [47] T. BÖTTGER, C. W. THIEL, Y. SUN & R. L. CONE; «Optical decoherence and spectral diffusion at 1.5 μm in Er³⁺: Y₂ SiO₅ versus magnetic field, temperature, and Er³⁺ concentration»; Physical Review B **73**, p. 075 101 (2006); ISSN 10980121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.075101>. 7, 8, 26, 27, 30, 49, 93, 151, 152, 154, 157, 158, 167, 187
- [48] C. W. THIEL, W. R. BABBITT & R. L. CONE; «Optical decoherence studies of yttrium oxyorthosilicate Y₂SiO₅ codoped with Er³⁺ and Eu³⁺ for optical signal processing and quantum information applications at 1.5 microns»; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **85**, p. 1–15 (2012); ISSN 10980121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.174302>. 7, 154, 159, 165
- [49] F. BEAUDOUX, O. GUILLOT-NOËL, J. LEJAY, A. FERRIER & P. GOLDNER; «Concentration dependence of absorption and optical and hyperfine transition dynamics in Pr³⁺:La₂(WO₄)₃»; Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **45** (2012); ISSN 09534075; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/45/12/124014>. 7, 60
- [50] A. FERRIER, B. TUMINO & P. GOLDNER; «Variations in the oscillator strength of the 7F₀-5D₀ transition in Eu³⁺:Y₂SiO₅ single crystals»; Journal of Luminescence **170**, p. 406–410 (2016); ISSN 00222313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.026>. 7, 60, 163
- [51] S. R. HASTINGS-SIMON, M. AFZELIUS, J. MINÁŘ, M. U. STAUDT, B. LAURITZEN, H. DE RIEDMATTEN, N. GISIN, A. AMARI, A. WALTHER, S. KRÖLL, E. CAVALLI & M. BETTINELLI; «Spectral hole-burning spectroscopy in Nd³⁺:YVO₄»; Physical Review B **77**, p. 125 111 (2008); ISSN 1098-0121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.125111>. 7, 8, 77
- [52] J. M. KINDEM, J. G. BARTHOLOMEW, P. J. T. WOODBURN, T. ZHONG, I. CRAICIU, R. L. CONE, C. W. THIEL & A. FARAON; «Characterization of Yb³⁺:YVO₄ for photonic quantum technologies»; **024404**, p. 1–10 (2018); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.98.024404>; 1805.01068. 7, 62, 63, 112, 174

- [53] B. KRAUS, W. TITTEL, N. GISIN, M. NILSSON, S. KRÖLL & J. I. CIRAC ; «Quantum memory for nonstationary light fields based on controlled reversible inhomogeneous broadening» ; Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics **73**, p. 1–4 (2006) ; ISSN 10502947 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.73.020302> ; 0502184. 7
- [54] A. L. ALEXANDER, J. J. LONGDELL, M. J. SELLARS & N. B. MANSON ; «Photon Echoes Produced by Switching Electric Fields» ; Physical Review Letters **96**, p. 043 602 (2006) ; ISSN 0031-9007 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.043602> ; 0506232. 7
- [55] M. FLEISCHHAUER, A. IMAMOGLU & J. P. MARANGOS ; «Electromagnetically induced transparency: Optics in coherent media» ; Reviews of Modern Physics **77**, p. 633–673 (2005) ; ISSN 0034-6861 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.77.633> ; 0001094. 7
- [56] H. DE RIEDMATTEN, M. AFZELIUS, M. U. STAUDT, C. SIMON & N. GISIN ; «A solid-state light-matter interface at the single-photon level» ; Nature **456**, p. 773–777 (2008) ; ISSN 14764687 ; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature07607> ; 0810.0630. 7
- [57] V. DAMON, M. BONAROTA, A. LOUCHET-CHAUVET, T. CHANELIÈRE & J. L. LE GOUËT ; «Revival of silenced echo and quantum memory for light» ; New Journal of Physics **13** (2011) ; ISSN 13672630 ; URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/9/093031> ; 1104.4875. 7
- [58] D. L. MCAUSLAN, P. M. LEDINGHAM, W. R. NAYLOR, S. E. BEAVAN, M. P. HEDGES, M. J. SELLARS & J. J. LONGDELL ; «Photon-echo quantum memories in inhomogeneously broadened two-level atoms» ; Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics **84**, p. 1–7 (2011) ; ISSN 10502947 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.84.022309> ; arXiv:1104.4134v1. 7
- [59] A. ARCANGELI, A. FERRIER & P. GOLDNER ; «Stark echo modulation for quantum memories» ; Physical Review A **93**, p. 062 303 (2016) ; ISSN 2469-9926 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.93.062303>. 7
- [60] S. PROBST, H. ROTZINGER, S. WÜNSCH, P. JUNG, M. JERGER, M. SIEGEL, a. V. USTINOV & P. a. BUSHEV ; «Anisotropic Rare-Earth Spin Ensemble Strongly Coupled to a Superconducting Resonator» ; Physical Review Letters **110**, p. 157 001 (2013) ; ISSN 0031-9007 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.157001>. 8, 53, 64, 86, 143, 149
- [61] X. FERNANDEZ-GONZALVO, Y. H. CHEN, C. YIN, S. ROGGE & J. J. LONGDELL ; «Coherent frequency up-conversion of microwaves to the optical telecommunications band in an Er:YSO crystal» ; Physical Review A **92**, p. 062 313 (2015) ; ISSN 10941622 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.92.062313>. 8, 86, 143
- [62] C. O'BRIEN, T. ZHONG, A. FARAON & C. SIMON ; «Nondestructive photon detection using a single rare-earth ion coupled to a photonic cavity» ; Physical Review A **94**, p. 1–7 (2016) ; ISSN 24699934 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.94.043807> ; 1608.06679. 8, 62, 143
- [63] T. BÖTTGER ; *Laser frequency stabilization to spectral hole burning frequency references in erbium-doped crystals: material and device optimization* ; Thèse de docto-

- rat (2002); URL <http://dx.doi.org/10.1017/CB09781107415324.004>; arXiv: [1011.1669v3](https://arxiv.org/abs/1011.1669v3). 8
- [64] T. BÖTTGER, Y. SUN, C. W. THIEL & R. L. CONE; «Spectroscopy and dynamics of Er³⁺:Y₂SiO₅ at 1.5 μ m»; *Physical Review B* **74**, p. 075 107 (2006); ISSN 1098-0121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.075107>. 8, 145, 146, 158, 163, 164, 207
- [65] E. BALDIT, K. BENCHEIKH, P. MONNIER, J. A. LEVENSON & V. ROUGET; «Ultraslow light propagation in an inhomogeneously broadened rare-earth ion-doped crystal»; *Physical Review Letters* **95**, p. 143 601 (2005); ISSN 0031-9007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.143601>. 8
- [66] J. DAJCZGEWAND, R. AHLEFELDT, T. BÖTTGER, A. LOUCHET-CHAUVET, J.-L. L. GOUËT & T. CHANELIÈRE; «Optical memory bandwidth and multiplexing capacity in the erbium telecommunication window»; *New Journal of Physics* **17**, p. 023 031 (2015); ISSN 1367-2630; URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/17/2/023031>. 8
- [67] S. PROBST, H. ROTZINGER, A. V. USTINOV & P. A. BUSHEV; «Microwave multimode memory with an erbium spin ensemble»; *Physical Review B* **92**, p. 014 421 (2015); ISSN 1550235X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.014421>. 8, 86, 157, 161
- [68] O. GUILLOT-NOËL, P. GOLDNER, Y. L. DU, E. BALDIT, P. MONNIER & K. BENCHEIKH; «Hyperfine interaction of Er³⁺ in Y₂SiO₅ : An electron paramagnetic resonance spectroscopy study»; *Physical Review B* **74**, p. 214 409 (2006); ISSN 1098-0121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.214409>. 8, 67, 73, 148, 149, 161
- [69] Y. SUN, T. BÖTTGER, C. W. THIEL & R. L. CONE; «Magnetic g tensors for the I_{15/2} 4 and I_{13/2} states of Er³⁺: Y₂SiO₅»; *Physical Review B* **77**, p. 085 124 (2008); ISSN 10980121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.085124>. 8, 90, 148, 149
- [70] D. L. MCAUSLAN, J. G. BARTHOLOMEW, M. J. SELLARS & J. J. LONGDELL; «Reducing decoherence in optical and spin transitions in rare-earth-metal-ion-doped materials»; *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics* **85**, p. 1–9 (2012); ISSN 10502947; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.85.032339>; arXiv: [1201.4610v1](https://arxiv.org/abs/1201.4610v1). 8, 31
- [71] Y. H. CHEN, X. FERNANDEZ-GONZALVO & J. J. LONGDELL; «Coupling erbium spins to a three-dimensional superconducting cavity at zero magnetic field»; *Physical Review B* **94**, p. 075 117 (2016); ISSN 24699969; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.075117>. 8, 144
- [72] Y. H. CHEN, X. FERNANDEZ-GONZALVO, S. P. HORVATH, J. V. RAKONJAC & J. J. LONGDELL; «Hyperfine interactions of Er³⁺ ions in Y₂SiO₅: Electron paramagnetic resonance in a tunable microwave cavity»; *Physical Review B* **97**, p. 1–8 (2018); ISSN 24699969; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.97.024419>; 1710.09014. 8, 74
- [73] S. P. HORVATH, J. V. RAKONJAC, Y. CHEN, J. J. LONGDELL, P. GOLDNER, J. R. WELLS & M. F. REID; «A comprehensive understanding of ground and optically-

- excited hyperfine structure of $167\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$; (2018); [arXiv:1809.01058v1](https://arxiv.org/abs/1809.01058v1). 8
- [74] J. V. RAKONJAC, Y.-H. CHEN, S. P. HORVATH & J. J. LONGDELL; «Spin echoes in the ground and an optically excited state of $167\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ at near-zero magnetic fields using Raman heterodyne spectroscopy»; p. 2–6 (2018); URL <http://arxiv.org/abs/1802.03862>; 1802.03862. 8, 116
- [75] M. AFZELIUS, M. U. STAUDT, H. DE RIEDMATTEN, N. GISIN, O. GUILLOT-NOËL, P. GOLDNER, R. MARINO, P. PORCHER, E. CAVALLI & M. BETTINELLI; «Efficient optical pumping of Zeeman spin levels in»; *Journal of Luminescence* **130**, p. 1566–1571 (2010); ISSN 00222313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.12.026>. 8
- [76] E. Z. CRUZEIRO, A. TIRANOV, I. USMANI, C. LAPLANE, J. LAVOIE, A. FERRIER, P. GOLDNER, N. GISIN & M. AFZELIUS; «Spectral hole lifetimes and spin population relaxation dynamics in neodymium-doped yttrium orthosilicate»; *Physical Review B* **95**, p. 205119 (2017); ISSN 24699969; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.95.205119>. 8, 26, 27, 38, 120, 122
- [77] E. Z. CRUZEIRO, A. TIRANOV, J. LAVOIE, A. FERRIER, P. GOLDNER, N. GISIN & M. AFZELIUS; «Efficient optical pumping using hyperfine levels in $145\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ and its application to optical storage»; *New Journal of Physics* **20**, p. 053013 (2018); ISSN 1367-2630; URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/aabe3b>. 8, 38, 131, 166
- [78] A. AMARI, A. WALTHER, M. SABOONI, M. HUANG, S. KRILL, M. AFZELIUS, I. USMANI, B. LAURITZEN, N. SANGOUARD, H. DE RIEDMATTEN & N. GISIN; «Towards an efficient atomic frequency comb quantum memory»; *Journal of Luminescence* **130**, p. 1579–1585 (2010); ISSN 00222313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.01.012>; [arXiv:0911.2145v1](https://arxiv.org/abs/0911.2145v1). 8
- [79] P. JOBEZ, N. TIMONEY, C. LAPLANE, J. ETESSE, A. FERRIER, P. GOLDNER, N. GISIN & M. AFZELIUS; «Towards highly multimode optical quantum memory for quantum repeaters»; *Physical Review A* **93**, p. 1–9 (2016); ISSN 24699934; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.93.032327>; 1512.02936. 8
- [80] C. CLAUSEN, I. USMANI, F. BUSSIERES, N. SANGOUARD, M. AFZELIUS, H. DE RIEDMATTEN & N. GISIN; «Quantum Storage of Photonic Entanglement in a Crystal»; *Nature* **469**, p. 508 (2011); ISSN 0028-0836; URL <http://arxiv.org/abs/1009.0489>; <http://dx.doi.org/10.1038/nature09662>. 8, 50
- [81] F. BUSSIERES, C. CLAUSEN, A. TIRANOV, B. KORZH, V. B. VERMA, S. W. NAM, F. MARSILI, A. FERRIER, P. GOLDNER, H. HERRMANN, C. SILBERHORN, W. SOHLER, M. AFZELIUS & N. GISIN; «Quantum teleportation from a telecom-wavelength photon to a solid-state quantum memory»; *Nature Photonics* **8**, p. 775–778 (2014); ISSN 1749-4885; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.215>. 9, 50, 54
- [82] T. ZHONG, J. M. KINDEM, E. MIYAZONO & A. FARAON; «Nanophotonic coherent light–matter interfaces based on rare-earth-doped crystals»; *Nature Communications* **6**, p. 8206 (2015); ISSN 2041-1723; URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9206>. 9, 50

- [83] E. PURCELL; «Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies»; *Phys. Rev.* **69**, p. 681 (1946). 9, 62
- [84] T. ZHONG, J. M. KINDEM, J. G. BARTHOLOMEW, J. ROCHMAN, I. CRAICIU, V. VERMA, S. W. NAM, F. MARSILI, M. D. SHAW, A. D. BEYER & A. FARAON; «Optically addressing single rare-earth ions in a nanophotonic cavity»; **1**, p. 1–9 (2018); URL <http://dx.doi.org/arXiv:1803.07520v1>; 1803.07520. 9, 143
- [85] C. SANTORI, D. FATTAL, J. VUČKOVIĆ, G. S. SOLOMON & Y. YAMAMOTO; «Indistinguishable photons from a single-photon device»; *Nature* **419**, p. 594–597 (2002); ISSN 00280836; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature01086>; 0111242. 9
- [86] T. ZHONG, J. M. KINDEM, J. G. BARTHOLOMEW, J. ROCHMAN, I. CRAICIU, E. MIYAZONO, M. BETTINELLI, E. CAVALLI, V. B. VERMA, S. W. NAM, F. MARSILI, M. D. SHAW, A. D. BEYER & A. FARAON; «Nanophotonic rare-earth quantum memory with optically controlled retrieval»; *Science* **357**, p. 1392 (2017). 9, 50
- [87] A. M. DIBOS, M. RAHA, C. M. PHENICIE & J. D. THOMPSON; «Atomic Source of Single Photons in the Telecom Band»; *Physical Review Letters* **120**, p. 243 601 (2018); ISSN 0031-9007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.243601>. 10, 143
- [88] B. JULSGAARD, C. GREZES, P. BERTET & K. MØLMER; «Quantum memory for microwave photons in an inhomogeneously broadened spin ensemble»; *Physical Review Letters* **110**, p. 1–5 (2013); ISSN 00319007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.250503>; 1301.1500. 10
- [89] M. AFZELIUS, N. SANGOUARD, G. JOHANSSON, M. U. STAUDT & C. M. WILSON; «Proposal for a coherent quantum memory for propagating microwave photons»; *New Journal of Physics* **15** (2013); ISSN 13672630; URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/15/6/065008>; 1301.1858. 10
- [90] T. BÖTTGER, C. W. THIEL, R. L. CONE, Y. SUN & A. FARAON; «Optical spectroscopy and decoherence studies of Yb³⁺:YAG at 968 nm»; *Physical Review B* **045134**, p. 1–13 (2016); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.045134>. 10, 26, 28, 53, 55, 154, 165, 207
- [91] Z. KIS, G. MANDULA, K. LENGYEL, I. HAJDARA, L. KOVACS & M. IMLAU; «Homogeneous linewidth measurements of Yb³⁺ ions in congruent and stoichiometric lithium niobate crystals»; *Optical Materials* **37**, p. 845–853 (2014); ISSN 09253467; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2014.09.022>. 10, 38, 55
- [92] R. MONCORGÉ; «Cristaux laser à ions de terres rares»; *Élaboration Et Caractérisation Des Cristaux Massifs Et En Couches Minces Pour L'Optique* **8**, p. 69–98 (2003); URL <http://dx.doi.org/10.1051/bib-sfo:2002813>. 13
- [93] L. PIDOL, A. KAHN-HARARI, B. VIANA, E. VIREY, B. FERRAND, P. DORENBOS, J. T. DE HAAS & C. W. VAN EIJK; «High efficiency of lutetium silicate scintillators, Ce-doped LPS, and LYSO crystals»; *IEEE Transactions on Nuclear Science* **51**, p. 1084–1087 (2004); ISSN 00189499; URL <http://dx.doi.org/10.1109/TNS.2004.829542>. 13
- [94] A. J. FREEMAN & R. E. WATSON; «Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions»; *Physical Review* **127**, p. 2058–2075

- (1962); ISSN 0031899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.127.2058>. 14
- [95] R. G. PEARSON; «Chemical hardness and density functional theory»; Journal of Chemical Sciences **117**, p. 369–377 (2005); ISSN 02534134; URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02708340>; 0907.5286. 14
- [96] R.D.SHANNON & C.T.PREWITT; «Effective ionic radii in oxides and fluorides»; Acta Cryst **B25**, p. 925 (1969); ISSN 13514180; URL <http://dx.doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>; arXiv:1011.1669v3. 14, 50, 59, 61, 159, 163
- [97] B. R. JUDD; «Optical absorption intensities of rare-earth ions»; Physical Review **127**, p. 750–761 (1962); ISSN 0031899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>. 14, 16, 51
- [98] G. S. OFELT; «Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions»; The Journal of Chemical Physics **37**, p. 511–520 (1962); ISSN 0021-9606; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1701366>; arXiv:1011.1669v3. 14, 16
- [99] B. R. JUDD; «Configuration Interaction in Rare Earth Ions»; Proceedings of the Physical Society **82**, p. 874–881 (1963); ISSN 0370-1328; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0370-1328/82/6/305>. 14
- [100] B. G. WYBOURNE; «Use of relativistic wavefunctions in crystal-field theory»; The Journal of Chemical Physics **43**, p. 4506–4507 (1965); ISSN 00219606; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1696724>. 14
- [101] A. KAPLYANSKII & R. MACFARLANE; *Coherent transient and holeburning spectroscopy of rare earth ions in solids*; north holl édition (1987); ISBN 9780444598271. 14, 33, 38
- [102] G. H. DIEKE & H. M. CROSSWHITE; «Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*»; Applied Optics **2**, p. 675–686 (1963); ISSN 0030-3941; URL <http://dx.doi.org/10.1364/JOSA.51.000820>. 16, 17
- [103] J. H. VAN VLECK; «The puzzle of rare-earth spectra in solids»; Journal of Physical Chemistry **41**, p. 67–80 (1937); ISSN 00927325; URL <http://dx.doi.org/10.1021/j150379a006>. 16
- [104] D. L. MCAUSLAN, J. J. LONGDELL & M. J. SELLARS; «Strong-coupling cavity QED using rare-earth-metal-ion dopants in monolithic resonators: What you can do with a weak oscillator»; Physical Review A **80**, p. 1–9 (2009); ISSN 10502947; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.80.062307>. 16, 62, 63
- [105] L. J. BROER, C. J. GORTER & J. HOOGSCHAGEN; «On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions»; Physica **11**, p. 231–250 (1945); ISSN 00318914; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914\(45\)80009-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914(45)80009-5). 16
- [106] C. B. LAYNE, W. H. LOWDERMILK & M. J. WEBER; «Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses»; Physical Review B **16**, p. 10–20 (1977); ISSN 01631829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.16.10>. 19, 58
- [107] A. ABRAGAM & B. BLEANEY; *ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF TRANSITION IONS* (1986); ISBN 0486651061. 19, 39, 68

- [108] A. SCHWEIGER & G. JESCHKE; *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*; oxford uni édition (2001). 19, 24, 39
- [109] J. A. WEIL, J. R. BOLTON & J. E. WERTZ; *Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and applications* (Wiley) (1994). 19, 39, 46, 205
- [110] O. GUILLOT-NOËL, H. VEZIN, P. GOLDNER, F. BEAUDOUX, J. VINCENT, J. LEJAY & I. LORGERÉ; «Direct observation of rare-earth-host interactions in Er:Y₂SiO₅»; *Physical Review B* **76**, p. 3–6 (2007); ISSN 10980121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.180408>. 19, 40, 59
- [111] B. CAR, L. VEISSIER, A. LOUCHET-CHAUVET, J. L. LE GOUËT & T. CHANELIÈRE; «Selective Optical Addressing of Nuclear Spins through Superhyperfine Interaction in Rare-Earth Doped Solids»; *Physical Review Letters* **120**, p. 1–6 (2018); ISSN 10797114; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.197401>; 1709.01959. 19
- [112] G. K. LIU & R. L. CONE; «Laser-induced instantaneous spectral diffusion in Tb³⁺ compounds as observed in photon-echo experiments»; *Physical Review B* **41**, p. 6193–6200 (1990); ISSN 01631829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.6193>. 22
- [113] R. BOSCAINO & F. M. GELARDI; «Instantaneous diffusion in spin-echo dynamics: A frequency-domain experimental investigation»; *Physical Review B* **46** (1992). 22, 96, 145
- [114] R. W. EQUALL, R. L. CONE & R. M. MACFARLANE; «Homogeneous broadening and hyperfine structure of optical transitions in Pr³⁺+Y₂SiO₅.»; *Physical Review B* **52**, p. 3963–3969 (1995); ISSN 0163-1829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.3963>. 22, 59, 93
- [115] S. AGNELLO, R. BOSCAINO, M. CANNAS & F. GELARDI; «Instantaneous diffusion effect on spin-echo decay: Experimental investigation by spectral selective excitation»; *Physical Review B* **64**, p. 174423 (2001); ISSN 0163-1829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.174423>. 22, 96, 145, 189
- [116] R. MACFARLANE & R. MELTZER; «Optical measurement of the isotope shifts and hyperfine and superhyperfine interactions of Nd in the solid state»; *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **58**, p. 5692–5700 (1998); ISSN 1550235X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.5692>. 23
- [117] R. L. AHLEFELDT, M. R. HUSH & M. J. SELLARS; «Ultrannarrow Optical Inhomogeneous Linewidth in a Stoichiometric Rare-Earth Crystal»; *Physical Review Letters* **117**, p. 1–6 (2016); ISSN 10797114; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.250504>; 1601.05013. 23
- [118] B. TUMINO; «Growth and coherent spectroscopy of europium- and praseodymium-doped crystals for quantum memory applications»; . 23, 50, 158, 163
- [119] A. M. STONEHAM; «Shapes of Inhomogeneously Broadened Resonance Lines in Solids»; *Reviews of Modern Physics* **41** (1969). 23, 60, 163
- [120] D. L. ORTH, R. J. MASHL & J. L. SKINNER; «Optical lineshapes of impurities in crystals: A lattice model of inhomogeneous broadening by point defects»; *Journal of Physics: Condensed Matter* **5**, p. 2533–2544 (1993); ISSN 09538984; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/5/16/011>. 23

- [121] A. ABRAGAM; *The Principles of Nuclear Magnetism* (1961); ISBN 019852014X. 24, 45
- [122] I. N. KURKIN & K. P. CHERNOV; «EPR and spin-lattice relaxation of rare-earth activated centres in Y₂SiO₅ single crystals»; *Physica B+C* **101**, p. 233 (1980); ISSN 0378-4363; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90107-2](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363(80)90107-2). 25, 27, 50, 63, 89, 153
- [123] R. D. L. KRONIG; «On the mechanism of paramagnetic relaxation»; *Physica* **6**, p. 33–43 (1939). 25
- [124] J. H. VAN VLECK; «Paramagnetic relaxation times for titanium and chrome alum»; *Physical Review* **57**, p. 426–447 (1940); ISSN 0031899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.57.426>. 25
- [125] R. ORBACH; «Spin-Lattice Relaxation in Rare-Earth Salts»; *Proceedings of the Royal Society of London A* **264**, p. 485 (1961); ISSN 1364-5021; URL <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1974.0120>. 25
- [126] G. H. LARSON & C. D. JEFFRIES; «Spin-Lattice Relaxation in Some Rare-Earth Salts. I. Temperature Dependence»; *Physical Review* **141**, p. 461–478 (1966); ISSN 0031-899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.141.461>. 25
- [127] G. H. LARSON & C. D. JEFFRIES; «Spin-Lattice Relaxation in Some Rare-Earth Salts. II. Angular Dependence, Hyperfine Effects, and Cross Relaxation»; *Physical Review* **145**, p. 311–324 (1966); ISSN 0031-899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.145.311>. 26, 92, 122
- [128] B. A. YOUNG & H. J. STAPLETON; «Apparent Lowering of Energy Levels as Measured by Orbach Relaxation Rates»; *Physics Letters* **21**, p. 498–501 (1966); ISSN 00319163; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0031-9163\(66\)91271-6](http://dx.doi.org/10.1016/0031-9163(66)91271-6). 28, 89, 154
- [129] A. KIEL & W. MIMS; «Paramagnetic Relaxation Measurements on Ce, Nd, and Yb in CaWO₄ by an Electron Spin-Echo Method»; *Physical Review* **161** (1967). 28, 43, 90
- [130] K. N. SHRIVASTAVA; «Theory of Spin–Lattice Relaxation»; *Physica Status Solidi (B)* **117**, p. 437–458 (1983); ISSN 03701972; URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2221170202>. 28, 90
- [131] P. L. SCOTT & C. D. JEFFRIES; «Spin-lattice relaxation in some rare-earth salts at helium temperatures; observation of the phonon bottleneck»; *Physical Review* **127**, p. 32–51 (1962); ISSN 0031899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.127.32>. 29
- [132] A. M. PORTIS; «Spectral diffusion in magnetic resonance»; *Physical Review* **104**, p. 584–588 (1956); ISSN 0031899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.104.584>. 29
- [133] N. BLOEMBERGEN, S. SHAPIRO, P. S. PERSHAN & J. O. ARTMAN; «Cross-relaxation in spin systems»; *Physical Review* **114**, p. 445–459 (1959); ISSN 0031899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.114.445>. 29
- [134] W. MIMS; «Phase Memory in Electron Spin Echoes, Lattice Relaxation Effects in CaWO₄:Er, Ce, Mn»; *Physical Review* **168**, p. 370–389 (1968); ISSN 0031-899X;

- URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.168.370>. 29, 45, 85, 92, 99, 150, 152, 154, 157
- [135] R. M. MACFARLANE, R. WANNEMACHER, D. BOYE, Y. P. WANG & R. S. MELTZER; «Nonexponential photon echo decay of Er³⁺ in fluorides»; *Journal of Luminescence* **48-49**, p. 313–317 (1991); ISSN 00222313; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(91\)90130-N](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(91)90130-N). 29, 30, 158
- [136] E. FRAVAL, M. J. SELLARS, A. MORRISON & A. FERRIS; «Pr-Y interaction in Pr³⁺: Y₂SiO₅»; *Journal of Luminescence* **107**, p. 347–350 (2004); ISSN 00222313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2003.12.021>. 31
- [137] L. ALLEN & J. EBERLY; *Optical resonance and two-level atoms*; wiley édition (New York) (1975). 33
- [138] R. M. MACFARLANE & R. M. SHELBY; *Coherent Transient and Holeburning Spectroscopy of Rare Earth Ions in Solids*; tome 21 (Elsevier Science Publishers B.V.) (1987); ISBN 9780444870513; URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-87051-3.50009-2>. 38
- [139] Y. L. DU, P. LOISEAU, B. JULSGAARD & L. RIPPE; «Hyperfine structure, optical dephasing, and spectral-hole lifetime»; p. 1–7 (2007); URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.205110>. 38
- [140] L. E. ERICKSON; «Optical measurement of the hyperfine splitting of the D₂₁ metastable state of Pr³⁺ in LaF₃ by enhanced and saturated absorption spectroscopy»; *Physical Review B* **16**, p. 4731–4736 (1977); ISSN 01631829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.16.4731>. 38
- [141] D. I. SCHUSTER, A. P. SEARS, E. GINOSSAR, L. DICARLO, L. FRUNZIO, J. J. MORTON, H. WU, G. A. BRIGGS, B. B. BUCKLEY, D. D. AWSCHALOM & R. J. SCHOELKOPF; «High-cooperativity coupling of electron-spin ensembles to superconducting cavities»; *Physical Review Letters* **105**, p. 1–4 (2010); ISSN 00319007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.140501>; 1006.0242. 39
- [142] Y. KUBO, F. R. ONG, P. BERTET, D. VION, V. JACQUES, D. ZHENG, A. DRÉAU, J. F. ROCH, A. AUFEVES, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, M. F. BARTHE, P. BERGONZO & D. ESTEVE; «Strong coupling of a spin ensemble to a superconducting resonator»; *Physical Review Letters* **105**, p. 1–4 (2010); ISSN 00319007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.140502>; 1006.0251. 39
- [143] S. BERTAINA, S. GAMBARELLI, A. TKACHUK, I. N. KURKIN, B. MALKIN, A. STEPANOV & B. BARBARA; «Rare-earth solid-state qubits»; *Nature Nanotechnology* **2**, p. 39–42 (2007); ISSN 1748-3387; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2006.174>; 0703364. 39, 50, 62
- [144] J. J. MORTON & P. BERTET; «Storing quantum information in spins and high-sensitivity ESR»; *Journal of Magnetic Resonance* **287**, p. 128–139 (2018); ISSN 10907807; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmr.2017.11.015>. 39
- [145] J. J. L. MORTON, A. M. TYRYSHKIN, R. M. BROWN, S. SHANKAR, B. W. LOVETT, A. ARDAVAN, T. SCHENKEL, E. E. HALLER, J. W. AGER & S. A. LYON; «Solid-state quantum memory using the ³¹P nuclear spin»; *Nature* **455**, p. 1085–1088 (2008); ISSN 0028-0836; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature07295>; 0803.2021. 40, 101

- [146] A. M. TYRYSHKIN, S. TOJO, J. J. L. MORTON, H. RIEMANN, N. V. ABROSIMOV, P. BECKER, H.-J. POHL, T. SCHENKEL, M. L. W. THEWALT, K. M. ITOH & S. a. LYON; «Electron spin coherence exceeding seconds in high-purity silicon»; *Nature Materials* **11**, p. 143–147 (2012); ISSN 1476-1122; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3182>; 1105.3772. 40, 92
- [147] M. ATATÜRE, D. ENGLUND, N. VAMIVAKAS, S. Y. LEE & J. WRACHTRUP; «Material platforms for spin-based photonic quantum technologies»; *Nature Reviews Materials* **3**, p. 38–51 (2018); ISSN 20588437; URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41578-018-0008-9>. 40
- [148] R. M. RAKHMATULLIN, I. N. KURKIN, G. V. MAMIN, S. B. ORLINSKII, M. R. GAFUROV, E. I. BAIBEKOV, B. Z. MALKIN, S. GAMBARELLI, S. BERTAINA & B. BARBARA; «Coherent spin manipulations in Yb³⁺:CaW₄ at X- and W-band EPR frequencies»; *Physical Review B* **79**, p. 172 408 (2009); ISSN 1098-0121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.172408>. 40, 53, 85
- [149] I. I. RABI, N. F. RAMSEY & J. SCHWINGER; «Use of rotating coordinates in magnetic resonance problems»; *Reviews of Modern Physics* **26**, p. 167–171 (1954); ISSN 00346861; URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.26.167>. 41
- [150] E. HAHN; «Spin Echoes»; *Physical Review* **80**, p. 580–594 (1950); ISSN 0031-899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.80.580>. 43, 45
- [151] E. L. HAHN; «Nuclear Induction Due to Free Larmor Precession»; *Physical Review* **77**, p. 297–298 (1949); ISSN 0031-899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.77.297.2>. 43
- [152] P. W. ANDERSON; «A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Exchange or Motion»; *Journal of the Physical Society of Japan* **9** (1954). 45
- [153] W. B. MIMS; «Envelope modulation in spin-echo experiments»; *Physical Review B* **5**, p. 2409–2419 (1972); ISSN 01631829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.5.2409>. 45
- [154] A. BIENFAIT, J. J. PLA, Y. KUBO, X. ZHOU, M. STERN, C. C. LO, C. D. WEIS, T. SCHENKEL, D. VION, D. ESTEVE, J. J. MORTON & P. BERTET; «Controlling spin relaxation with a cavity»; *Nature* **531**, p. 74–77 (2016); ISSN 14764687; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature16944>; 1508.06148. 45
- [155] P. HU & L. R. WALKER; «Spectral-diffusion decay in echo experiments»; *Physical Review B* **18**, p. 1300–1305 (1978); ISSN 01631829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.18.1300>. 45
- [156] L. VIOLA & S. LLOYD; «Dynamical suppression of decoherence in two-state quantum systems»; *Physical Review A* **58**, p. 2733–2744 (1998); ISSN 1050-2947; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.58.2733>; 9803057. 46
- [157] K. KHODJASTEH & L. VIOLA; «Dynamically error-corrected gates for universal quantum computation»; *Physical Review Letters* **102**, p. 1–4 (2009); ISSN 00319007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.080501>; 0810.0698. 46
- [158] A. M. SOUZA, G. A. ÁLVAREZ & D. SUTER; «Robust dynamical decoupling»; *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and*

- Engineering Sciences **370**, p. 4748–4769 (2012); ISSN 1364503X; URL <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2011.0355>; 46, 47
- [159] H. Y. CARR & E. M. PURCELL; «Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments»; Physical Review **94**, p. 630–638 (1954); ISSN 0031899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.94.630>; arXiv:1011.1669v3. 46
- [160] S. MEIBOOM & D. GILL; «Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times»; Review of Scientific Instruments **29**, p. 688–691 (1958); ISSN 00346748; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1716296>; arXiv:1011.1669v3. 46
- [161] A. M. SOUZA, G. A. ÁVAREZ & D. SUTER; «Robust dynamical decoupling for quantum computing and quantum memory»; Physical Review Letters **106**, p. 1–4 (2011); ISSN 00319007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.240501>; 1103.4563. 47
- [162] E. R. DAVIES; «A new pulse endor technique»; Physics Letters A **47**, p. 1–2 (1974); ISSN 03759601; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601\(74\)90078-4](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601(74)90078-4). 47
- [163] J. MLYNEK, N. C. WONG, R. G. DEVOE, E. S. KINTZER & R. G. BREWER; «Raman heterodyne detection of nuclear magnetic resonance»; Physical Review Letters **50**, p. 993–996 (1983); ISSN 00319007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.993>. 47
- [164] N. C. WONG, E. S. KINTZER, J. MLYNEK, R. G. DEVOE & R. G. BREWER; «Raman heterodyne detection of nuclear magnetic resonance»; Physical Review B **28**, p. 4993–5010 (1983); ISSN 01631829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.28.4993>. 47, 48
- [165] M. LOVRIĆ; *Hyperfine characterisation and enhanced optical to spin storage in rare earth ion doped crystals*; Thèse de doctorat; Technische Universität Dortmund (2011); URL <http://dx.doi.org/10.1017/CB09781107415324.004>; arXiv:1011.1669v3. 48
- [166] Y. ZORENKO, V. GORBENKO, V. SAVCHYN, T. VOZNYAK, V. V. GORBENKO, M. NIKL, J. A. MARES, O. SIDLETSKIY, B. GRYNIOV, A. FEDOROV, K. FABIŚIAK & K. PAPROCKI; «Scintillation and luminescent properties of undoped and Ce³⁺ doped Y₂SiO₅ and Lu₂SiO₅ single crystalline films grown by LPE method»; Optical Materials **34**, p. 1969–1974 (2012); ISSN 0925-3467; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.021>. 49
- [167] T. SCHWEIZER, T. JENSEN, E. HEUMANN & G. HUBER; «Spectroscopic properties and diode pumped 1.6 μm laser performance in Yb-codoped Er:Y₃Al₅O₁₂ and Er:Y₂SiO₅»; Optics Communications **118**, p. 557–561 (1995); ISSN 00304018; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(95\)00284-F](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(95)00284-F). 49
- [168] A. A. KAMINSKII, S. N. BAGAYEV, K. UEDA, J. DONG & H. J. EICHLER; «New passively q-switched ld-pumped self-raman laser with single-step cascade SE-SRS wavelength conversion on the base of monoclinic nd³⁺:Y₂SiO₅ crystal»; Laser Physics Letters **7**, p. 270–279 (2010); ISSN 16122011; URL <http://dx.doi.org/10.1002/lapl.200910143>. 49

- [169] B. MAKSIMOV, V. ILYUKHIN, Y. KHARITONOV & N. BELOV; «The crystal structure of $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2=\text{Y}_2\text{SiO}_5$ yttrium oxioorthosilicate The dual function of yttrium»; *Kristallografiya* **15**, p. 926–932 (1970); URL <https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig{ }q=RN:2005008>. 49
- [170] Z. SHOUDU, W. SITING, S. XINGDA, W. HAOBING & Z. HEYU; «Czochralski growth of rare-earth orthosilicates — Y SiO single crystals»; *Journal of Crystal Growth* **197**, p. 901–904 (1999). 49, 54
- [171] C. LI, C. WYON & R. MONCORGE; «Spectroscopic properties and fluorescence dynamics of Er^{3+} and Yb^{3+} in Y_2SiO_5 »; *IEEE Journal of Quantum Electronics* **28**, p. 1209–1221 (1992); ISSN 0018-9197; URL <http://dx.doi.org/10.1109/3.135248>. 49, 58
- [172] C. TRAUM, P. L. INÁCIO, C. FÉLIX, P. SEGONDS, A. PEÑA, J. DEBRAY, B. BOU-LANGER, Y. PETIT, D. RYTZ, G. MONTEMEZZANI, P. GOLDNER & A. FERRIER; «Direct measurement of the dielectric frame rotation of monoclinic crystals as a function of the wavelength»; *Optical Materials Express* **4**, p. 57 (2013); ISSN 2159-3930; URL <http://dx.doi.org/10.1364/OME.4.000057>. 50
- [173] M. a. SPURRIER, P. SZUPRYCZYNSKI, K. YANG, a. A. CAREY & C. L. MELCHER; «Effects of Ca^{2+} Co-Doping on the Scintillation Properties of $\text{LSO}:\text{Ce}$ »; *IEEE Transactions on Nuclear Science* **55**, p. 1178–1182 (2008); ISSN 0018-9499; URL <http://dx.doi.org/10.1109/TNS.2007.913486>. 50
- [174] R. EREMINA, T. GAVRILOVA, I. YATSYK, I. FAZLIZHANOV, R. LIKEROV, V. SHUSTOV, Y. ZAVARTSEV, A. ZAGUMENNYI & S. KUTOVOI; «Investigations of Y_2SiO_5 : Nd^{143} by ESR method»; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* p. 1–2 (2016); ISSN 03048853; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.107>. 50
- [175] N. MARING, P. FARRERA, K. KUTLUER, M. MAZZERA, G. HEINZE & H. DE RIEDMATTEN; «Photonic quantum state transfer between a cold atomic gas and a crystal»; *Nature* **551**, p. 485–488 (2017); ISSN 0028-0836; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature24468>. 50
- [176] M. P. HEDGES, J. J. LONGDELL, Y. LI & M. J. SELLARS; «Efficient quantum memory for light.»; *Nature* **465**, p. 1052–1056 (2010); ISSN 0028-0836; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature09081>. 50, 54
- [177] V. DAMON, M. BONAROTA, A. LOUCHET-CHAUVET, T. CHANELIÈRE & J. L. LE GOUËT; «Revival of silenced echo and quantum memory for light»; *New Journal of Physics* **13** (2011); ISSN 13672630; URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/9/093031>; 1104.4875. 51
- [178] R. M. MACFARLANE & R. M. SHELBY; «Sub-kilohertz optical linewidths of the $7\text{F}_0-5\text{D}_0$ transition in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ »; *Optics Communications* **39**, p. 169–171 (1981); ISSN 00304018; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(81\)90048-1](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(81)90048-1). 51
- [179] BRUCKER; *Almanac Bruker Biospin* (2008). 51
- [180] R. M. MACFARLANE; «High-resolution laser spectroscopy of rare-earth doped insulators: A personal perspective»; *Journal of Luminescence* **100**, p. 1–20 (2002); ISSN 00222313; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00030-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00030-9). 51

- [181] SCIENTIFIC-MATERIALS; «Y₂SiO₅, Yttrium Orthosilicate»; . 51
- [182] R. BEACH, M. D. SHINN, L. DAVIS, R. W. SOLARZ & W. F. KRUPKE; «Optical Absorption and Stimulated Emission of Neodymium in Yttrium Orthosilicate»; IEEE Journal of Quantum Electronics **26**, p. 1405–1412 (1990); ISSN 15581713; URL <http://dx.doi.org/10.1109/3.59689>; arXiv:1011.1669v3. 51
- [183] W. Y. CHING, L. OUYANG & Y. N. XU; «Electronic and optical properties of Y₂SiO₅ and Y₂Si₂O₇ with comparisons to α -SiO₂ and Y₂O₃»; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **67**, p. 1–8 (2003); ISSN 1550235X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.245108>. 51
- [184] S. WELINSKI, A. FERRIER, M. AFZELIUS & P. GOLDNER; «High-resolution optical spectroscopy and magnetic properties of Yb³⁺:Y₂SiO₅»; Physical Review B **94**, p. 155116 (2016); ISSN 2469-9950; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.155116>. 53
- [185] D. BOTHNER, T. GABER, M. KEMMLER, D. KOELLE & R. KLEINER; «Improving the performance of superconducting microwave resonators in magnetic fields»; Applied Physics Letters **98** (2011); ISSN 00036951; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3560480>; 1101.3185. 53, 106, 144
- [186] J. M. CHOW, L. DICARLO, J. M. GAMBETTA, F. MOTZOI, L. FRUNZIO, S. M. GIRVIN & R. J. SCHOELKOPF; «Optimized driving of superconducting artificial atoms for improved single-qubit gates»; Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics **82**, p. 2–5 (2010); ISSN 10502947; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.82.040305>; 1005.1279. 53
- [187] K. STANNIGEL, P. RABL, A. S. SØRENSEN, P. ZOLLER & M. D. LUKIN; «Optomechanical transducers for long-distance quantum communication»; Physical Review Letters **105**, p. 1–4 (2010); ISSN 00319007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.220501>; 1006.4361. 53
- [188] Z.-L. XIANG, S. ASHHAB, J. Q. YOU & F. NORI; «Hybrid quantum circuits: Superconducting circuits interacting with other quantum systems»; **85** (2012); ISSN 0034-6861; URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.85.623>; 1204.2137. 53
- [189] R. GAUME, P. H. HAUMESSER, B. VIANA, D. VIVIEN, B. FERRAND & G. AKA; «Optical and laser properties of Yb : Y₂SiO₅ single crystals and discussion of the figure of merit relevant to compare ytterbium-doped laser materials»; Optical Materials **19**, p. 81–88 (2002); ISSN 09253467; URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467\(01\)00204-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00204-X). 55, 58
- [190] S. CAMPOS, A. DENOYER, S. JANDL, B. VIANA, D. VIVIEN, P. LOISEAU & B. FERRAND; «Spectroscopic studies of Yb³⁺-doped rare earth orthosilicate crystals»; Journal of Physics: Condensed Matter **16**, p. 4579–4590 (2004); ISSN 0953-8984; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/015>. 55, 58, 90
- [191] A. DENOYER, Y. LÉVESQUE, S. JANDL, O. GUILLOT-NOËL, P. GOLDNER, B. VIANA, F. THIBAUT & D. PELENC; «Crystal field study of ytterbium doped Lu₂SiO₅ and Y₂SiO₅ under a magnetic field»; Journal of Physics: Condensed Matter **20**, p. 125227 (2008); ISSN 0953-8984; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/12/125227>. 58, 63, 71

- [192] J. WEN, C. K. DUAN, L. NING, Y. HUANG, S. ZHAN, J. ZHANG & M. YIN; «Spectroscopic distinctions between two types of Ce³⁺Ions in X₂-Y₂SiO₅: A theoretical investigation»; *Journal of Physical Chemistry A* **118**, p. 4988–4994 (2014); ISSN 15205215; URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp5050207>. 58
- [193] R. MARINO; *Propriétés Magnétiques et Optiques de Cristaux Dopés Terres Rares pour l'Information Quantique*; Thèse de doctorat (2012). 67
- [194] A. TIRANOV, A. ORTU, S. WELINSKI, A. FERRIER, P. GOLDNER, N. GISIN & M. AFZELIUS; «Spectroscopic study of hyperfine properties in 171Yb³⁺:Y₂SiO₅»; p. 1–15 (2017); URL <http://arxiv.org/abs/1712.08616>; 1712.08616. 73, 131
- [195] R. L. AHLEFELDT, M. F. PASCUAL-WINTER, A. LOUCHET-CHAUVET, T. CHANÉLIÈRE & J. L. LE GOUËT; «Optical measurement of heteronuclear cross-relaxation interactions in Tm:YAG»; *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **92**, p. 1–12 (2015); ISSN 1550235X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.094305>; arXiv:1503.00844v1. 77
- [196] M. LOVRIĆ, P. GLASENAPP & D. SUTER; «Spin Hamiltonian characterization and refinement of Pr³⁺:YAlO₃ and Pr³⁺:Y₂SiO₅»; *Physical Review B* **85**, p. 115111 (2012); ISSN 1098-0121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115111>. 77
- [197] H.-J. LIM, S. WELINSKI, A. FERRIER, P. GOLDNER & J. J. L. MORTON; «Coherent spin dynamics of ytterbium ions in yttrium orthosilicate»; *Physical Review B* **97**, p. 064409 (2018); ISSN 2469-9950; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.97.064409>; 1712.00435. 85
- [198] C. O'BRIEN, N. LAUK, S. BLUM, G. MORIGI & M. FLEISCHHAUER; «Interfacing superconducting qubits and telecom photons via a rare-earth-doped crystal»; *Physical Review Letters* **113**, p. 063603 (2014); ISSN 10797114; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.063603>. 86, 143, 171
- [199] A. M. TYRYSHKIN, J. J. L. MORTON, A. ARDAVAN & S. A. LYON; «Davies electron-nuclear double resonance revisited: Enhanced sensitivity and nuclear spin relaxation»; *The Journal of Chemical Physics* **124**, p. 234508 (2006); ISSN 0021-9606; URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2204915>; 0603078. 87
- [200] R. C. MIKKELSON & H. J. STAPLETON; «Anisotropic spin-lattice relaxation rates of some rare-earth-doped lanthanum trichlorides»; *Physical Review* **140** (1965); ISSN 0031899X; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1968>. 90
- [201] P. HU & S. R. HARTMANN; «Theory of spectral diffusion decay using an uncorrelated-sudden-jump model»; *Physical Review B* **9**, p. 1–13 (1974); ISSN 01631829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.9.1>. 93
- [202] L. RIPPE, M. NILSSON, S. KRÖLL, R. KLIEBER & D. SUTER; «Experimental demonstration of efficient and selective population transfer and qubit distillation in a rare-earth-metal-ion-doped crystal»; *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics* **71**, p. 1–12 (2005); ISSN 10502947; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.71.062328>. 96
- [203] G. WOLFOWICZ, S. SIMMONS, A. M. TYRYSHKIN, R. E. GEORGE, H. RIEMANN, N. V. ABROSIMOV, P. BECKER, H. J. POHL, S. A. LYON, M. L. W. THEWALT

- & J. J. L. MORTON; «Decoherence mechanisms of ^{209}Bi donor electron spins in isotopically pure ^{28}Si »; *Physical Review B* **86**, p. 1–5 (2012); ISSN 10980121; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.245301>; 1207.3776. 97
- [204] A. A. SUKHANOV, V. F. TARASOV, R. M. EREMINA, I. V. YATSYK, R. F. LIKEROV, A. V. SHESTAKOV, Y. D. ZAVARTSEV, A. I. ZAGUMENNYI & S. A. KUTOVOI; «ESR Study of $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Nd}^{143}$ Isotopically Pure Impurity Crystals for Quantum Memory»; *Applied Magnetic Resonance* (2017); ISSN 0937-9347; URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00723-017-0888-7>. 103
- [205] A. ORTU, A. TIRANOV, S. WELINSKI, F. FRÖWIS, N. GISIN, A. FERRIER, P. GOLDNER & M. AFZELIUS; «Simultaneous coherence enhancement of optical and microwave transitions in solid-state electronic spins»; *Nature Materials* **17**, p. 671–675 (2018); ISSN 1476-1122; URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41563-018-0138-x>; 1712.08615. 105, 115
- [206] P. JOBEZ, I. USMANI, N. TIMONEY, C. LAPLANE, N. GISIN & M. AFZELIUS; «Cavity-enhanced storage in an optical spin-wave memory»; *New Journal of Physics* **16** (2014); ISSN 13672630; URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/16/8/083005>; 1404.3489. 110
- [207] R. M. MACFARLANE, T. L. HARRIS, Y. SUN, R. L. CONE & R. W. EQUALL; «Measurement of photon echoes in ErY_2SiO_5 at 1.5 microm with a diode laser and an amplifier.»; *Optics letters* **22**, p. 871–873 (1997); ISSN 0146-9592. 114, 134, 140, 165, 167, 202
- [208] P. JAMONNEAU, M. LESIK, J. P. TETIENNE, I. ALVIZU, L. MAYER, A. DRÉAU, S. KOSEN, J. F. ROCH, S. PEZZAGNA, J. MEIJER, T. TERAJI, Y. KUBO, P. BERTET, J. R. MAZE & V. JACQUES; «Competition between electric field and magnetic field noise in the decoherence of a single spin in diamond»; *Physical Review B* **93**, p. 1–5 (2016); ISSN 24699969; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.024305>; 1511.08175. 116
- [209] P. JESSOP, T. MURAMOTO & A. SZABO; «Optical hole burning in ruby»; *Physical Review B* **21** (1980). 117, 139
- [210] H. RIESEN, B. F. HAYWARD & A. SZABO; «Side-hole to anti-hole conversion in time-resolved spectral hole burning of ruby: Long-lived spectral holes due to ground state level population storage»; *Journal of Luminescence* **127**, p. 655–664 (2007); ISSN 00222313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.03.015>. 117
- [211] N. BLOEMBERGEN; «On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice»; *Physica* **15**, p. 386–426 (1949); ISSN 00318914; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914\(49\)90114-7](http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914(49)90114-7). 117
- [212] C. TANG & J. S. WAUGH; «Dynamics of classical spins on a lattice: Spin diffusion»; *Physical Review B* **45**, p. 748–754 (1992); ISSN 01631829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.748>. 117
- [213] A. ABRAGAM & M. GOLDMAN; «Principles of dynamic nuclear polarisation»; *Reports on Progress in Physics* **41**, p. 395–467 (1978); ISSN 0034-4885; URL <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/41/3/002>. 117

- [214] S. P. DASH, S. SHARMA, R. S. PATEL, M. P. DE JONG & R. JANSEN ; «Electrical creation of spin polarization in silicon at room temperature» ; *Nature* **462**, p. 491–494 (2009) ; ISSN 00280836 ; URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature08570>. 117
- [215] E. DIKAROV, O. ZGADZAI, Y. ARTZI & A. BLANK ; «Direct Measurement of the Flip-Flop Rate of Electron Spins in the Solid State» ; *Physical Review Applied* **6**, p. 1–10 (2016) ; ISSN 23317019 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.6.044001>. 117
- [216] E. S. PETERSEN, A. M. TYRYSHKIN, K. M. ITOH, H. RIEMANN, N. V. ABROSIMOV, P. BECKER, H.-J. POHL, M. L. W. THEWALT & S. A. LYON ; «Measuring electron spin flip-flops through nuclear spin echo decays» ; p. 1–13 (2017) ; URL <http://arxiv.org/abs/1709.02881> ; 1709.02881. 117
- [217] S. WELINSKI, C. THIEL, J. DAJCZGEWAND, A. FERRIER, R. CONE, R. MACFARLANE, T. CHANELIÈRE, A. LOUCHET-CHAUVET & P. GOLDNER ; «Effects of disorder on optical and electron spin linewidths in Er³⁺, Sc³⁺:Y₂SiO₅» ; *Optical Materials* **63**, p. 69–75 (2017) ; ISSN 09253467 ; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.039>. 143
- [218] S. WELINSKI, P. J. T. WOODBURN, N. LAUK, R. L. CONE, C. SIMON, P. GOLDNER & C. W. THIEL ; «Electron Spin Coherences in Rare-Earth Optically Excited States for Microwave to Optical Quantum Transducers» ; p. 1–5 (2018) ; URL <http://arxiv.org/abs/1802.03354> ; 1802.03354. 143, 203
- [219] L. A. WILLIAMSON, Y. H. CHEN & J. J. LONGDELL ; «Magneto-optic modulator with unit quantum efficiency» ; *Physical Review Letters* **113**, p. 203601 (2014) ; ISSN 10797114 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.203601>. 143
- [220] E. SAGLAMYUREK, T. LUTZ, L. VEISSIER, M. P. HEDGES, C. W. THIEL, R. L. CONE & W. TITTEL ; «Efficient and long-lived Zeeman-sublevel atomic population storage in an erbium-doped glass fiber» ; *Nature Photonics* **9**, p. 83 (2015) ; URL <http://arxiv.org/abs/1507.03012>. 144
- [221] Y. ATTAL ; *Processeurs atomiques utilisant la propriété de creusement spectral : modélisation et application à l'analyse spectrale radiofréquence large bande sur porteuse optique* ; Thèse de doctorat (2017) ; URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01566998>. 158
- [222] M. COLICE, F. SCHLOTTAU, K. WAGNER, R. K. MOHAN, W. R. BABBITT, I. LORGERE & J.-L. LE GOUET ; «RF spectrum analysis in spectral hole burning media» ; **5557**, p. 132 (2004) ; URL <http://dx.doi.org/10.1117/12.560074>. 158
- [223] T. BÖTTGER, C. THIEL, R. CONE & Y. SUN ; «Controlled compositional disorder in Er³⁺:Y₂SiO₅ provides a wide-bandwidth spectral hole burning material at 1.5 μm» ; *Physical Review B* **77**, p. 1–6 (2008) ; ISSN 1098-0121 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155125>. 159, 163
- [224] K. W. JANG & R. S. MELTZER ; «Homogeneous and inhomogeneous linewidths of Eu³⁺ in disordered crystalline systems» ; *Physical Review B* **52**, p. 6431–6439 (1995) ; ISSN 0163-1829 ; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.6431>. 159

- [225] J. R. MORGAN, E. P. CHOCK, W. D. HOPEWELL, M. A. EL-SAYED & R. ORBACH; «Origins of homogeneous and inhomogeneous line widths of the 5D0-7F0 transition of europium(3+) in amorphous solids»; *The Journal of Physical Chemistry* **85**, p. 747–751 (1981); ISSN 0022-3654; URL <http://dx.doi.org/10.1021/j150607a002>. 167
- [226] M. M. BROER, B. GOLDING, W. H. HAEMMERLE, J. R. SIMPSON & D. L. HUBER; «Low-temperature optical dephasing of rare-earth ions in inorganic glasses»; *Physical Review B* **33**, p. 4160–4165 (1986); ISSN 0163-1829; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.33.4160>. 167
- [227] R. M. MACFARLANE, Y. SUN, R. L. CONE, C. W. THIEL & R. W. EQUALL; «Optical dephasing by disorder modes in yttrium orthosilicate (Y2SiO5) doped with Eu3+»; *Journal of Luminescence* **107**, p. 310–313 (2004); ISSN 00222313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2003.12.029>. 167
- [228] R. M. MACFARLANE, Y. SUN, P. B. SELLIN & R. L. CONE; «Optical Decoherence in Er3+ -Doped Silicate Fiber : Evidence for Coupled Spin-Elastic Tunneling Systems»; *Physical Review Letters* **96**, p. 033 602 (2006); ISSN 0031-9007; URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.033602>. 167
- [229] J. KARLSSON, N. KUNKEL, A. IKESUE, A. FERRIER & P. GOLDNER; «Nuclear spin coherence properties of 151Eu3+ and 153Eu3+ in a Y2O3 transparent ceramic»; *Journal of Physics Condensed Matter* **29**, p. 1–8 (2017); ISSN 1361648X; URL <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aa529a>. 174
- [230] D. SERRANO, J. KARLSSON, A. FOSSATI, A. FERRIER & P. GOLDNER; «All-optical control of long-lived nuclear spins in rare-earth doped nanoparticles»; *Nature Communications* p. 1–7 (2017); ISSN 2041-1723; URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-04509-w>; 1711.03934. 174
- [231] K. DE OLIVEIRA LIMA, R. ROCHA GONÇALVES, D. GIAUME, A. FERRIER & P. GOLDNER; «Influence of defects on sub-Å optical linewidths in Eu3+:Y2O3 particles»; *Journal of Luminescence* **168**, p. 276–282 (2015); ISSN 00222313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.012>. 175
- [232] C. K. DUAN, M. F. REID & Z. WANG; «Local field effects on the radiative lifetime of emitters in surrounding media: Virtual- or real-cavity model?»; *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics* **343**, p. 474–480 (2005); ISSN 03759601; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2005.06.037>; 0505587. 175
- [233] A. G. MARYASOV, S. A. DZUBA & K. M. SALIKHOV; «Spin-polarization effects on the phase relaxation induced by dipole-dipole interactions»; *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **50**, p. 432–450 (1982); ISSN 00222364; URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2364\(82\)90007-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2364(82)90007-5). 187
- [234] R. C. HILBORN; «Einstein coefficients, cross sections, fvalues, dipole moments, and all that»; *American Journal of Physics* **50**, p. 982–986 (1982); ISSN 0002-9505; URL <http://dx.doi.org/10.1119/1.12937>; 0202029. 202
- [235] T. BÖTTGER, C. W. THIEL, Y. SUN, R. M. MACFARLANE & R. L. CONE; «Decoherence and absorption of Er3+:KTiOPO4(KTP) at 1.5 μm»; *Journal of Lumi-*

nescence **169**, p. 466–471 (2016); ISSN 00222313; URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.11.014>. 207

RÉSUMÉ

Les cristaux dopés terres rares sont des systèmes prometteurs en tant qu'interfaces lumière-matière nécessaires au développement de réseaux et processeurs quantiques. Certains d'entre eux sont paramagnétiques, ce qui les rend attractifs car leur structure électronique permet la réalisation d'interfaces quantiques entre le domaine optique et micro-onde. Cependant, ils sont très sensibles aux interactions avec les spins présents dans leur environnement chimique local. Il est donc nécessaire de trouver des solutions adéquates pour réduire leur impact. Ce doctorat s'inscrit dans ce contexte. Il porte tout d'abord sur l'investigation de l'ion Yb^{3+} dans un cristal de Y_2SiO_5 (YSO). Une étude de ce matériau par spectroscopie optique haute résolution et par résonance paramagnétique électronique montre que Yb^{3+} :YSO est un candidat prometteur pour les technologies quantiques.

L'isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ est particulièrement intéressant, car il est le seul ion de terre rare à combiner un spin électronique $S=1/2$ et un spin nucléaire $I=1/2$, lui conférant une structure hyperfine d'une grande simplicité. Un échantillon isotopiquement enrichi en $^{171}\text{Yb}^{3+}$ montre des propriétés exceptionnelles à champ magnétique nul. La sensibilité aux perturbations magnétiques y est fortement réduite, ce qui induit une augmentation considérable des temps de cohérence. De plus, il est possible de polariser fortement les spins de $^{171}\text{Yb}^{3+}$ par pompage optique et de modifier ainsi leur temps de cohérence optique.

$^{171}\text{Yb}^{3+}$:YSO apparaît comme un candidat idéal pour développer une interface quantique spin-lumière dans lequel un contrôle optique des spins efficace et rapide est possible et pouvant connecter des processeurs quantiques électroniques aux réseaux de communication longues distances.

En parallèle, ce travail propose des alternatives pour contrôler les relaxations croisées entre les ions de terres rares eux-mêmes. L'ion actif utilisé ici est Er^{3+} , un ion d'intérêt technologique car il présente une transition à $1.5 \mu\text{m}$, la fenêtre télécom des fibres optiques. Deux solutions sont proposées : introduire un désordre contrôlé dans le cristal pour élargir la distribution fréquentielle des transitions de spin et inhiber les interactions résonantes ou bien utiliser les transitions de spin dans l'état excité optique pour découpler les ions actifs des autres ions.

MOTS CLÉS

Terres rares, Spectroscopie optique haute résolution, Dynamique des cohérences, RPE, Cristaux, Mémoires quantiques

ABSTRACT

Rare-earth-doped crystals are one of the most promising system to be used as light-matter interfaces for the development of quantum networks and technologies. Some of those are paramagnetic, which makes them particularly attractive, as their electronic structure allows the realization of quantum interfaces between the optical and microwave domains. However, their coherence times are often limited by the interactions with nuclear and electron spins present in their local chemical environment. It is therefore necessary to find adequate solutions to reduce their impact. This is the context of this Ph.D. work. First, it focuses on the study of Yb^{3+} ions in a single crystal of Y_2SiO_5 (YSO). High resolution optical spectroscopy and low temperature electron paramagnetic resonance measurements show the high potential of ytterbium for quantum technologies. The isotope $^{171}\text{Yb}^{3+}$ is particularly interesting because it is the only rare earth ion that combines an electronic spin $S = 1/2$ with a nuclear spin $I = 1/2$, showing a hyperfine structure of great simplicity. An isotopically pure sample show exceptional properties at zero magnetic field.

The sensitivity to magnetic disturbances is greatly reduced there, and thus the coherence times are strongly increased. Moreover, it is possible to strongly polarize the $^{171}\text{Yb}^{3+}$ spins by optical pumping, allowing to control cross-relaxations between them (flip-flops), having an impact on the optical coherence time. This work shows that $^{171}\text{Yb}^{3+}$:YSO is an ideal candidate as a light-matter quantum interface in which efficient and fast optical spin control is possible and that could connect quantum electronic systems to long-distance communication networks.

In parallel, this work also gives two alternatives to control the cross relaxations between rare earth ions in order to reduce decoherence. The ion studied here is erbium, an ion of technological interest because of its optical transition at $1.5 \mu\text{m}$, the telecom window of optical fibers. One of these solutions is to modify the chemical composition of the materials in order to introduce a controlled disorder that broaden the spin frequency distribution to reduce resonant interactions. The second one suggests the use of the optically excited state's spin transitions in order to make the active spins non resonant anymore with the spin bath.

KEYWORDS

Rare earths ions, High resolution optical spectroscopy, EPR, Coherence dynamics, Single crystals, Quantum memories